

NOV 12 1934

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
**KARL SCHEEL**

91. BAND. 3. UND 4. HEFT

MIT 28 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 2. OKTOBER 1934)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W9, Linkstraße 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin - Dahlem, Werderstraße 28.

## 91. Band

## Inhalt

## 3. und 4. Heft

	Seite
<b>Felix Jentzsch und Hans Steps</b> , Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1934)	151
<b>J. C. Jacobsen</b> , Eine Vorrichtung zur Messung schwacher Ionisierungsströme. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1934)	167
<b>Walter Glaser</b> , Stationäre Trägheitsfelder in beschleunigten Bezugssystemen. (Eingegangen am 21. Juli 1934)	169
<b>Werner Braunkbek</b> , Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektrolyt als Kathode. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934)	184
<b>H. Beutler und W. Demeter</b> , Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. VIII. Das Thalliumspektrum zwischen 2500 und 1400 Å aus der Anregung der (6s) <sup>2</sup> -Schale (Tl Ib). (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934)	202
<b>H. Beutler und W. Demeter</b> , Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. IX. Das Thalliumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der (5d) <sup>10</sup> -Schale (Tl Ic). Anhang: Vergleich des Tl Ic-Spektrums mit den Termen aus der ultraweichen Röntgenstrahlung. (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934)	218
<b>Wilhelm Woltersdorff</b> , Über die optischen Konstanten dünner Metallschichten im langwelligen Ultrarot. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1934)	230
<b>G. Mönch und R. Stühler</b> , Beiträge zum Kristallphotoeffekt. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1934)	253
<b>G. Mönch</b> , Zur Theorie des Kristallphotoeffektes. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1934)	264
<b>Hans Barth</b> , Über das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie $\lambda = 4555 \text{ Å}$ und das Kernmoment der Cäsiumatome. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934)	272
<b>P. Jordan</b> , Austauschprobleme und zweite Quantelung. (Eingegangen am 3. August 1934)	284



## Die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex bei Röntgenstrahlen<sup>1)</sup>.

Von Felix Jentzsch und Hans Steps in Jena.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Juli 1934.)

Es ist nicht erlaubt, für Medien mit kleiner Absorption die Formeln für durchsichtige Medien allgemein anzuwenden. — Beim Grenzwinkel der Totalreflexion müssen *immer* die Formeln für absorbierende Medien verwandt werden. — Beispiele für das Röntgengebiet. — Die berechnete Winkelabhängigkeit des Brechungsindex wird für Röntgenstrahlen an Glas experimentell bestätigt.

### I. Theoretischer Teil.

§ 1. *Die Grundlagen.* Unter „homogenen“ Wellen werden solche verstanden, deren Phasenflächen gleichmäßig mit Energie belegt sind, während bei „inhomogenen“ Wellen das nicht der Fall ist. Letztere können als Verallgemeinerung von „Oberflächenwellen“ aufgefaßt werden. In einem absorbierenden Medium fallen, außer bei senkrechter Inzidenz, die Flächen gleicher Amplitude und die gleicher Phase nicht zusammen, sondern schneiden sich unter einem Winkel, der bei ebenen Wellen gleich dem Brechungswinkel ist. Man hat also in absorbierenden Medien in der Regel inhomogene Wellen, natürlich abgesehen von dem Falle, daß die Strahlungsquelle selbst im absorbierenden Medium liegt. Wie sich aber aus der allgemeinen Wellenlehre ergibt, hängt die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer inhomogenen Welle vom Grade der Inhomogenität ab, d. h. vom zweiten Differentialquotienten der Amplitude in Richtung ihres Gradienten in der Wellenebene. Der Brechungsindex eines absorbierenden Mediums als Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Phasenfläche zur Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist also keine Konstante, sondern verändert sich mit dem Einfallswinkel, wie zuerst Ketteler schon 1875 gezeigt hat.

Wenn man für den komplexen Brechungsindex  $n' = n - i\kappa$  ansetzt, bleiben zwar nicht  $n$  und  $\kappa$ , wohl aber die Ausdrücke  $n_\alpha^2 - \kappa_\alpha^2$  und  $n_\alpha \kappa_\alpha \cos \beta$  invariant, wobei mit  $n_\alpha$  und  $\kappa_\alpha$  die zum Einfallswinkel  $\alpha$  gehörigen Werte von Brechungsindex und Absorptionskoeffizient bezeichnet sind und  $\beta$  der durch das Brechungsgesetz

$$\sin \alpha = n_{\alpha, \beta} \cdot \sin \beta$$

bestimmte reelle Brechungswinkel ist<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. F. Jentzsch u. H. Steps, Naturwissensch. **21**, 883–884, 1933. —

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. R. Minkowski in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Phys., 11. Aufl., 2, 1592, 1929.

Es lauten also die sogenannten Kettlerschen „Hauptgleichungen“ für absorbierende Medien<sup>1)</sup>:

$$n_a^2 - \kappa_a^2 = n_0^2 - \kappa_0^2, \quad (1)$$

$$n_a \kappa_a \cdot \cos \beta = n_0 \kappa_0, \quad (2)$$

so daß man  $n_a$  und  $\kappa_a$  explizit durch die für senkrechten Einfall geltenden Werte, wie sie z. B. aus Reflexionsbeobachtungen erhalten werden, ausdrücken kann.

Es ergibt sich

$$2n_a^2 = n_0^2 - \kappa_0^2 + \sin^2 \alpha + \sqrt{(n_0^2 - \kappa_0^2 - \sin^2 \alpha)^2 + 4n_0^2 \kappa_0^2}, \quad (3)$$

$$2\kappa_a^2 = -n_0^2 + \kappa_0^2 + \sin^2 \alpha + \sqrt{(n_0^2 - \kappa_0^2 - \sin^2 \alpha)^2 + 4n_0^2 \kappa_0^2}. \quad (4)$$

Das Vorzeichen der Wurzel ist positiv zu wählen, damit für  $\kappa_0 \rightarrow 0$  sich  $n_a = n_0$  bzw.  $\kappa_a = 0$  ergibt. Quadriert man Gleichung (2) und benutzt das Brechungsgesetz, so erhält man

$$\kappa_a^2 (n_a^2 - \sin^2 \alpha) = n_0^2 \kappa_0^2. \quad (5)$$

Da hierin alle sonstigen vorkommenden Größen positiv sind, muß

$$n_a^2 > \sin^2 \alpha,$$

also für streifenden Einfall stets  $n_{90} > 1$  sein, welche Werte auch  $n_0$  und  $\kappa_0$  haben mögen.

Bei Metallen kann also niemals Totalreflexion auftreten, auch wenn  $n_0 < 1$  gefunden wird, da  $\sin \beta = \frac{\sin \alpha}{n_a}$  stets  $< 1$  ist, also auch immer ein reeller Brechungswinkel vorhanden sein muß.

Wegen  $n_{90} > 1$  gibt es ferner für die absorbierenden Medien, für die  $n_0 < 1$  ist, einen bestimmten Einfallswinkel  $\bar{\alpha}$ , für den gerade  $n_a = 1$ , d. h.  $\bar{\alpha} = \bar{\beta}$  wird. Ein unter diesem Winkel auf das absorbierende Medium auftreffender Strahl tritt ungebrochen ein. Die Bedingungsgleichung dafür erhält man aus Gleichung (1) und (2), wenn man darin  $n_a = 1$  und  $\beta = \alpha$  setzt. Es ergibt sich

$$\cos \bar{\alpha} = \frac{n_0 \kappa_0}{\sqrt{1 - n_0^2 + \kappa_0^2}}. \quad (6)$$

Beim Eintritt in ein Metall, wie z. B. Cu, Ag, Au wird also ein Lichtstrahl bei wachsendem Einfallswinkel zunächst vom Einfallslot abgebrochen

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 2, S. 151.

( $n < 1$ ), die Ablenkung wächst bis zu einem Maximum, wird wieder kleiner, verschwindet für den durch Gleichung (6) bestimmten Winkel  $\bar{\alpha}$  ganz, und endlich wird der Strahl (wie aus Luft in Glas) dem Einfallslot zugebrochen. Diese zweite Ablenkung steigt bis zu streifendem Einfall monoton an, erreicht aber ihrem absoluten Betrage nach den Maximalwert der ersten Ablenkung nur, wenn  $\kappa_0$  extrem groß ist. Der Ausdruck  $\delta = 1 - n$  ist also zunächst positiv, wird für einen bestimmten Einfallswinkel 0 und ist bei streifendem Einfall negativ.

Der Winkel der größten Ablenkung ( $\omega = \beta - \alpha$ ) ergibt sich aus

$$\frac{d\alpha}{d\beta} - 1 = 0.$$

Am bequemsten findet man die zugehörigen Werte graphisch, indem man z. B. an die von Du Bois und Rubens<sup>1)</sup> gegebenen Kurven eine Tangente unter  $45^\circ$  gegen die Achse legt.

Für die genannten drei Metalle ergibt sich folgende Tabelle für Na-Licht:

	Einfallswinkel für	
	größte Ablenkung	ungebrochenen Eintritt
Cu . . . . .	$29^\circ$	$62,8^\circ$
Ag . . . . .	$31^\circ$	$71,9^\circ$
Au . . . . .	$25^\circ$	$76,2^\circ$

Da die Kettlerschen Hauptgleichungen wie alle Formeln der Metall-optik für verschwindende Absorption  $\kappa_0 \rightarrow 0$  in das gewöhnliche Snelliussche Brechungsgesetz übergehen, d. h.  $n_\alpha = n_0 = \text{const}$  liefern, hat man bisher geglaubt, im Falle kleiner Absorption von der Anwendung der allgemeinen Formeln für absorbierende Medien absehen zu können. Das ist aber falsch. Vielmehr sieht man aus Gleichung (3) leicht, daß es für diesen Schritt nicht genügt, daß  $\kappa_0 \ll 1$  ist, sondern daß auch

$$\kappa_0^2 \ll |n_0^2 - \sin^2 \alpha|$$

sein muß. Diese Bedingung wird unter anderem dann nicht erfüllt, wenn  $n_0 < 1$  ist und in der Nähe des Winkels  $\alpha = \arcsin n_0$  beobachtet wird.

Beispiele aus dem sichtbaren Spektralgebiet werden wir an anderer Stelle später bringen.

<sup>1)</sup> H. E. Du Bois u. H. Rubens, Wied. Ann. d. Phys. 47, 203, 1892. Die Kurven sind abgedruckt in Handb. d. Phys. XX, 209, Abb. 11 (Artikel W. König).



§ 2. *Sonderfall: Brechungsindex nahezu Eins.* Es sei zunächst das Röntgengebiet betrachtet. Hier ist  $n_0$  gewöhnlich von der Größenordnung  $10^{-6}$  bis  $10^{-7}$ , also so klein, daß man anfangs bedenkenlos die Formeln für durchsichtige Medien anwandte und seit A. H. Compton von der „Totalreflexion“ der Röntgenstrahlen spricht. Von R. Forster<sup>1)</sup> wurde zuerst, später nochmals von J. A. Prins<sup>2)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß das nicht richtig ist, sondern die Absorption berücksichtigt, also die Formeln der Metalloptik angewandt werden müssen. Leider sind seine Rechnungen nicht einwandfrei. Auch hielt er die durch Berücksichtigung der Absorption herbeigeführte Änderung für so unbedeutend, daß er keine regelrechten Reflexionskurven bestimmte. Von F. Jentzsch<sup>3)</sup> wurde die erste richtige Reflexionsformel aufgestellt, wonach auch innerhalb des Bereichs der sogenannten „Totalreflexion“ für jeden Winkel eine reelle gebrochene Welle existiert. Seitdem sind im Jenaer Institut für angewandte Optik zahlreiche Arbeiten ausgeführt worden, um diese Formeln zu bestätigen und auch im Zusammenhang mit der Dispersionstheorie zu prüfen<sup>4)</sup>.

F. Jentzsch hat auch den Kunstgriff eingeführt, die kleinen auftretenden Winkel nicht in Graden und Minuten oder absolut zu messen, sondern bezogen auf den Grenzwinkel der Totalreflexion. Dieser ist offensichtlich für ein durchsichtiges Medium mit  $n < 1$

$$\sin \alpha' = n,$$

also

$$\cos^2 \alpha' = 1 - n^2.$$

Setzt man nun  $n = 1 - \delta$ , vernachlässigt  $\delta^2$  und mißt die Winkel nicht gegen das Einfallslot, sondern gegen die Oberfläche ( $\varphi = 90^\circ - \alpha$ ), so erhält man wegen der Kleinheit des Winkels  $\varphi$  für den Grenzwinkel  $\bar{\varphi}$  der Totalreflexion

$$\bar{\varphi} = \sqrt{2\delta_0}.$$

Andere Winkel werden dann ausgedrückt durch  $q = \frac{\varphi}{\bar{\varphi}} = \frac{\varphi}{\sqrt{2\delta_0}}.$

---

<sup>1)</sup> R. Forster, *Helv. Phys. Acta* **1**, 20–46, 1927. — <sup>2)</sup> J. A. Prins, *ZS. f. Phys.* **47**, 479–498, 1928. — <sup>3)</sup> F. Jentzsch, *Phys. ZS.* **30**, 268–273, 1929; vgl. auch M. Siegbahn, *Spektroskopie d. Röntgenstrahlen*, 2. Aufl., S. 34–36. — <sup>4)</sup> F. Jentzsch u. E. Nähring, *Naturwissenschaft.* **17**, 980, 1929; *E. Nähring, Phys. ZS.* **31**, 401–418, 1930; **32**, 179–180, 730–733, 799–801, 1931; F. Jentzsch u. E. Nähring, *ZS. f. techn. Phys.* **12**, 185–189, 424–428, 1931; H. Steps, *Ann. d. Phys.* **16**, 949–972, 1933; F. Jentzsch u. H. Steps, *Naturwissenschaft.* **21**, 883–884, 1933.

Führt man dementsprechend für den Brechungswinkel  $\psi = 90^\circ - \beta$  und  $p = \frac{\psi}{\sqrt{2}\delta_0}$  ein, so lautet das Brechungsgesetz<sup>1)</sup>

$$q^2 = p^2 \mp 1,$$

wobei das obere Vorzeichen für  $n = 1 + \delta$ , das untere für  $n = 1 - \delta$  gilt.

Es bedeutet also stets  $q = 0$  streifenden Einfall, was für  $n > 1$  zugleich der Grenzwinkel der Totalreflexion ist ( $p = +1$ ).

Für  $n < 1$  liegt der Grenzwinkel dagegen bei  $p = 0$ , also bei  $q = +1$ .

Die Winkel  $q > 1$  bzw.  $p > 1$  bedeuten das Gebiet normaler Reflexion.

Es sei hier angekündigt, daß man auch im optischen Gebiet durch Einführung derselben Größe  $q$ , die dann  $q = \frac{\cos \alpha}{\sqrt{1 - n_0^2}}$  lautet, wesentliche Vorteile erreicht, worüber demnächst berichtet werden wird.

Weiter empfiehlt es sich, an Stelle des Absorptionsindex  $\kappa$  eine Absorptionszahl  $k = \frac{2 n_0 \kappa_0}{1 - n_0^2}$  einzuführen, die für kleine Werte von  $\delta_0 = 1 - n_0$  in  $k = \frac{\kappa_0}{\delta_0}$  übergeht, wie sie auch bereits 1929 von F. Jentsch<sup>2)</sup> benutzt wurde. Der Wert von  $k$  liegt im Röntgengebiet gewöhnlich zwischen 0,01 und 0,2. Im übrigen könnte  $k$  jeden beliebigen Wert annehmen, auch wenn der wellenoptische Absorptionsindex  $\kappa_0$  noch so klein ist, da man ja durch Einbetten in andere Medien auch  $\delta_0$  in sehr weiten Grenzen verändern, insbesondere beliebig klein machen kann. Wegen dieser Abhängigkeit von der Umgebung wollen wir deshalb  $k$  als „relative Absorptionszahl“ bezeichnen.

Faßt man Gleichung (1) und (2), in denen wir den Index  $\alpha$  jetzt fortlassen, zusammen zu

$$(n^2 - n_0^2 + \kappa_0^2) (n^2 - \sin^2 \alpha) = n_0^2 \kappa_0^2$$

und setzt, wegen der Kleinheit von  $\delta$   $n_0^2 = 1 \pm 2\delta_0$  und  $n^2 = 1 \pm 2\delta$ , so kommt zunächst, wegen der Kleinheit des Winkels

$$(\pm 2\delta \mp 2\delta_0 + \kappa_0^2) (\varphi^2 \pm 2\delta) = n_0^2 \kappa_0^2.$$

Hierbei gilt wie vorhin das obere Vorzeichen für  $n_0 = 1 + \delta_0$ , das untere für  $n_0 = 1 - \delta_0$ , also für das Röntgengebiet.

<sup>1)</sup> Statt der üblichen Form  $\sin \alpha = n \sin \beta$  schreibt man zunächst  $\cos \varphi = n \cos \psi$ , woraus für den Fall, daß  $n$  nur um die kleine Größe  $\delta$  von 1 abweicht, folgt:  $\varphi^2 = \psi^2 \mp 2\delta$ , also in unseren neuen Einheiten  $q^2 = p^2 \mp 1$ .  
<sup>2)</sup> a. a. O.

Führt man jetzt die neuen Größen  $q$  und  $k$  ein, so entsteht die für  $\delta/\delta_0$  quadratische Gleichung:

$$\left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^2 \pm \frac{\delta}{\delta_0} \left(q^2 \mp 1 + k \frac{\kappa_0}{2}\right) \mp q^2 \left(1 \mp k \frac{\kappa_0}{2}\right) = \frac{n_0^2 \kappa_0^2}{4}.$$

Da ferner im Röntgengebiet  $\frac{\kappa_0}{2} \ll 1$  und auf der rechten Seite erlaubterweise  $n_0^2 = 1$  gesetzt werden darf, hat man schließlich

$$2 \frac{\delta}{\delta_0} = 1 \mp q^2 \pm \sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2} \quad (7)$$

als Resultat für die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex im Röntgengebiet oder allgemeiner für den Fall eines absorbierenden Mediums, dessen Brechungsindex nahezu gleich dem der Umgebung ist<sup>1)</sup>. Für verschwindende Absorption wird  $\delta = \delta_0$ .

Bei *endlicher Absorption*  $k \neq 0$  verhalten sich die Medien mit positivem und die mit negativem  $\delta$  durchaus verschieden.

*I. Fall  $n > 1$ .* Für alle Winkelwerte  $q$  ist stets  $\delta > \delta_0$ . Für kleine Absorptionszahlen wird

$$\frac{\delta}{\delta_0} = 1 + \frac{k^2}{4(q^2 + 1)},$$

also für streifenden Einfall

$$\frac{\delta}{\delta_0} = 1 + \frac{k^2}{4} \quad \text{und für } q = 1 \quad \frac{\delta}{\delta_0} = 1 + \frac{k^2}{8}.$$

Der größte Wert tritt für streifenden Einfall auf. Gibt man die Bedingung  $\delta \ll 1$  auf, behält aber  $\kappa_0^2 \ll n_0^2$  bei, so erhält man unmittelbar aus Gleichung (3)

$$n_{90}^2 = n_0^2 + \frac{k^2}{4}(n_0^2 - 1).$$

*II. Fall  $n < 1$ .* Für alle Winkelwerte  $q$  ist stets  $\delta < \delta_0$ . Es wird  $\delta = 0$ , d. h.  $n = 1$  für den Winkelwert

$$q = \frac{k}{2},$$

<sup>1)</sup> Läßt man diese Bedingung fallen, ergibt sich aus Gleichung (3) unter der alleinigen Voraussetzung  $\kappa_0^2 \ll n_0^2$

$$2 \frac{1 - n^2}{1 - n_0^2} = q^2 + 1 - \sqrt{(q^2 - 1)^2 + k^2}, \quad (7a)$$

wobei  $q^2 = \pm \frac{\cos^2 \alpha}{1 - n_0^2}$  und  $k = \frac{2 n_0 \kappa_0}{1 - n_0^2}$  bedeuten.



wie man leicht findet, wenn man in Gleichung (7)  $\frac{\delta}{\delta_0} = 0$  setzt, aber natürlich auch aus Gleichung (6) direkt erhalten kann, wenn man darin  $\alpha_0^2$  gegen  $2\delta_0$  vernachlässigt. Von weiteren Spezialwerten sei erwähnt:

Für  $q = 1$ , d. h. den sogenannten „Grenzwinkel der Totalreflexion“, wird

$$\frac{\delta}{\delta_0} = 1 - \frac{k}{2}.$$

Für  $q = 0$ , d. h. vollkommen streifenden Einfall, wird

$$2 \frac{\delta}{\delta_0} = 1 - \sqrt{1 + k^2},$$

also immer negativ und für kleines  $k$

$$\frac{\delta}{\delta_0} = -\frac{k^2}{4}.$$

Für große Werte der „relativen Absorptionszahlen“  $k$  kann der Fall eintreten, daß für streifenden Einfall der Brechungsindex, dem absoluten Betrag nach, mehr von der Einheit abweicht als für senkrechten Einfall. Das geschieht, wenn  $\delta = -\delta_0$ , also  $k^2 \geq 8$  wird.

Einen Überblick über den Verlauf von  $\delta/\delta_0$  gibt Fig. 1, in der für beide Fälle  $n \geq 1$  je vier Kurven für  $k = 0,1, 0,3, 0,5$  und  $1,0$  eingetragen sind.

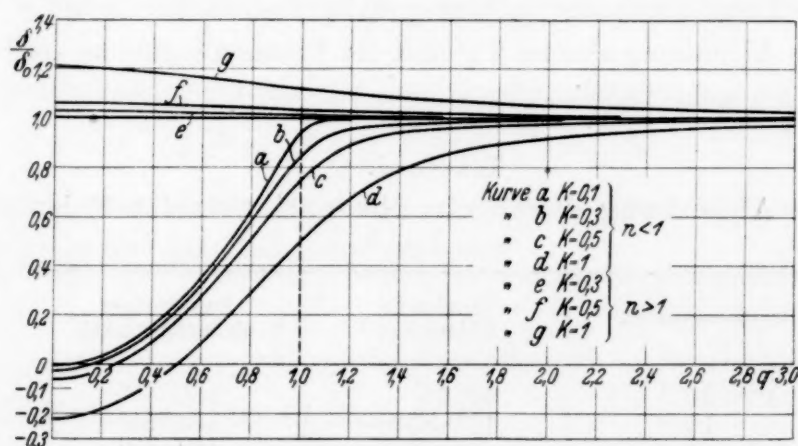


Fig. 1. Abhängigkeit des Brechungsindex  $\delta/\delta_0$  vom Winkelwert  $q$  für verschiedene Absorptionszahlen  $k$ .

Wie man sieht, weicht für die Zahlenwerte der relativen Absorption, wie sie im Röntgengebiet auftreten, der Brechungsindex  $\delta$  für große Winkel nur sehr wenig von  $\delta_0$  ab, bis nahe an die sogenannte Grenze der Totalreflexion herab. Größere Abweichungen treten erst für  $q = 1$  und  $q < 1$  auf. Die experimentelle Prüfung wird also bei möglichst streifenden Winkeln vorzunehmen sein.

§ 3. *Das absorbierende Prisma.* Die allgemeine Behandlung des absorbierenden Prismas sei einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Hier beschränken wir uns auf den Fall, daß der Brechungsindex des Prismas nur sehr wenig von dem seiner Umgebung abweicht, also in dem Ausdruck  $n = 1 \pm \delta$  die Größe  $\delta$  sehr klein ist. Dann werden auch die Ablenkungen bei der Brechung an der Eintritts- und Austrittsseite für kleine und mittlere Einfallswinkel sehr klein sein und erst für sehr große  $\alpha$ , d. h. sehr kleine  $\varphi$ , merkliche Beträge erreichen, so daß wir überall den Sinus durch den Bogen ersetzen können.

Unter diesen Voraussetzungen können wir das Brechungsgesetz in der Form

$$\varphi^2 = \psi^2 \mp 2\delta \quad (8)$$

schreiben.

Wenn das Prismenmaterial *absorptionsfrei*, also  $\delta$  konstant ist, wächst die Ablenkung bis zum streifenden Einfall (für  $n > 1$ ) bzw. den Grenzwinkel der Totalreflexion (für  $n < 1$ ) monoton an. Für durchsichtige Medien ergibt sich also maximale Ablenkung bei einem solchen Prismenwinkel, daß

für  $n > 1$  der streifend eintretende Strahl auch streifend austritt,

für  $n < 1$  der Strahl im Innern des Prismas streifend verläuft, was aber zu einem Prismenwinkel von  $180^\circ$  führt, also nicht realisierbar ist.

Für  $n > 1$  ergibt sich aus Gleichung (8) für streifenden Einfall  $\bar{\psi} = \sqrt{2\delta}$ , die maximale Ablenkung also zu  $2\bar{\psi}$  und der Prismenwinkel zu  $180^\circ - 2\bar{\psi}$ . Es entsteht folgende Tabelle.

Tabelle 1.

Maximale Ablenkung durch ein absorptionsfreies Prisma mit  $n = 1 + \delta$ .

Brechungsindex	Maximale Ablenkung	Zugehöriger Prismenwinkel
$\delta = 10^{-1}$	$49^\circ 14'$	$130^\circ 48'$
$10^{-2}$	$16^\circ 8'$	$164^\circ 52'$
$10^{-3}$	$5^\circ 7'$	$174^\circ 53'$
$10^{-4}$	$1^\circ 37'$	$178^\circ 23'$
$10^{-5}$	$30,7'$	$179^\circ 29'$
$10^{-6}$	$9,7'$	$179^\circ 50'$
$10^{-7}$	$3,1'$	$179^\circ 57'$

Für größere Winkel würde das Prisma undurchsichtig sein, für kleinere würde die erzielte Strahlablenkung schnell sinken. Wegen der unvermeidlichen Divergenz der herstellbaren Strahlenbündel müßte der Prismenwinkel außerdem einige Minuten kleiner als die Maximalwerte der Tabelle gewählt werden.

*Anders für absorbierende Medien!* Hier tritt die größte Strahlenablenkung nur für Medien mit  $n_0 > 1$  bei streifendem Eintritt ein. Bei Medien mit  $n_0 < 1$  liegt sie dagegen bei einem Winkelwerte  $q$ , der für  $k < 0,5$  zwischen 0 und 1 liegt. Um ihn zu bestimmen, drücken wir auch den Ablenkungswinkel  $\omega$  in dem neuen relativen Winkelmaß aus und setzen also

$$A = \frac{\omega}{\sqrt{2\delta_0}}.$$

Dann wird

$$A = \pm (p - q), \quad (9)$$

wobei das obere Vorzeichen für  $n_0 = 1 + \delta_0$ , das untere für  $n_0 = 1 - \delta_0$  gilt. Die Bedingung für einen Extremwert der Ablenkung (Maximum) ist in beiden Fällen

$$dp = dq.$$

Nun lautet das Brechungsgesetz für absorbierende Medien gemäß Gleichung (8) in unseren neuen Einheiten

$$p^2 = q^2 \pm \frac{\delta}{\delta_0}, \quad (8a)$$

während laut Gleichung (7) war

$$2 \frac{\delta}{\delta_0} = 1 \mp q^2 \pm \sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2}.$$

Daraus erhält man zunächst für den Brechungswinkel  $p$

$$2p^2 = q^2 \pm 1 + \sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2}. \quad (10)$$

Differenziert man diesen Ausdruck und setzt  $dp = dq$ , so ergibt sich als Bedingung für das Maximum zunächst

$$2p = q \frac{q^2 \pm 1 + \sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2}}{\sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2}}$$

und unter Benutzung von Gleichung (10)

$$\sqrt{(q^2 \pm 1)^2 + k^2} = p \cdot q. \quad (11)$$

Für die oberen Vorzeichen, also für  $n > 1$ , liegt, wie man schon aus den Kurven der Fig. 2 erkennt, die größte Ablenkung bei  $q = 0$ , d. h. bei streifendem Einfall. Die Verhältnisse sind also in diesem Falle für absorbierende und durchsichtige Mittel qualitativ gleich. Nur ist bei ersteren der Betrag der Ablenkung größer als bei letzteren. Es wird für  $q = 0$  nach Gleichung (9) und (8a)  $A = p = +\sqrt{\delta/\delta_0}$ , also nach § 2  $A = \sqrt{1 + k^2/4}$ .



Zur Bestimmung des für  $n_0 < 1$  vorhandenen besonderen Maximums erhält man aus Gleichung (11) nach einigen Umformungen die kubische Gleichung

$$x^3 - \frac{3k^2}{4}x^2 + \frac{3}{2}k^2 \cdot x + \frac{k^2}{4} - k^4 = 0, \quad (12)$$

wobei zur Abkürzung  $x = q^2 - 1$  gesetzt ist. Man sieht sofort, daß für  $k = 0$  und  $k = \frac{1}{2}$  sich  $x = 0$ , d. h.  $\bar{q} = 1$  ergibt. Für zwischen  $k = 0$  und  $k = \frac{1}{2}$  liegende Absorptionszahlen, d. h. im Röntgengebiet, ist  $\bar{q} < 1$ , für größere Absorptionszahlen  $\bar{q} > 1$ .

Unter Vernachlässigung höherer Potenzen der Absorptionszahl  $k$  findet man als allgemeine Lösung

$$x = \frac{k^2}{4} + \frac{k^{2/3}}{2} \left[ \sqrt[3]{1 + 8k^2} - 1 - \sqrt[3]{1 + 8k^2 + 1} \right], \quad (13)$$

was für kleine Werte von  $k$  übergeht in

$$x = \frac{k^2}{4} + \sqrt[3]{\frac{k^4}{2}} - \sqrt[3]{\frac{k^2}{4}} = \sim - \sqrt[3]{\frac{k^2}{4}}. \quad (13a)$$

Für die Größe der maximalen Ablenkung erhält man angenähert

$$A_{\max} = 1 - \frac{3}{2} \sqrt[3]{\frac{k^2}{4}}.$$

Genauere Zahlenwerte nach Gleichung (12) gibt die Tabelle:

Tabelle 2.

Lage und Größe der maximalen Ablenkung in Abhängigkeit von der Absorptionszahl  $k$ .

$k$	$q$	$A$	$k$	$q$	$A$
0,00	1,0000	1,00	0,10	0,9505	0,807
0,01	0,9862	0,953	0,15	0,9440	0,747
0,02	0,9788	0,931	0,20	0,9430	0,701
0,04	0,9680	0,891	0,30	0,9510	0,620
0,06	0,9605	0,873	0,50	1,0000	0,500
0,08	0,9546	0,831	1,00	1,2133	0,325

Tabelle 3.

Die größtmöglichen Ablenkungen durch ein absorbierendes Prisma vom Index  $n_0 = 1 - \delta_0$ .

	$k = 0,05$	0,10	0,20	0,30	0,50
$\delta_0 = 10^{-3}$	4° 32'	4° 10'	3° 36'	3° 9'	2° 33'
10 <sup>-4</sup>	1° 26'	1° 18'	1° 8'	1° 10'	48,8'
10 <sup>-5</sup>	28'	24,9'	22'	19,0'	15,4'
10 <sup>-6</sup>	8'	7,8'	7'	6,0'	4,8'

Einen Überblick über den ganzen Verlauf der Ablenkung gibt Fig. 2. Die punktierten Linien zeigen die Ablenkung bei einem absorptionslosen Medium. Die beim Übergang vom dünneren ins dichtere Medium auftretende Strahlenablenkung ist dabei als Normalfall [Luft  $\rightarrow$  Glas] als positiv bezeichnet worden.

Zur Prüfung der Theorie wird man die größten Ablenkungen aufsuchen, also im Röntgengebiet den Strahl ein wenig streifender als unter dem Grenzwinkel einfallen lassen.

Einen Überblick über die mit absorbierenden Prismen vom Index  $n_0 = 1 - \delta_0$  möglichen Ablenkungen gibt Tabelle 3. Die größte Ablenkung durch ein Prisma ist, wie oben, das Doppelte der größten Ablenkung bei einer Brechung.

Zur Prüfung im optischen Gebiet wird man den Prüfling so einbetten, daß  $k$  möglichst klein,  $\delta$  aber möglichst groß wird.

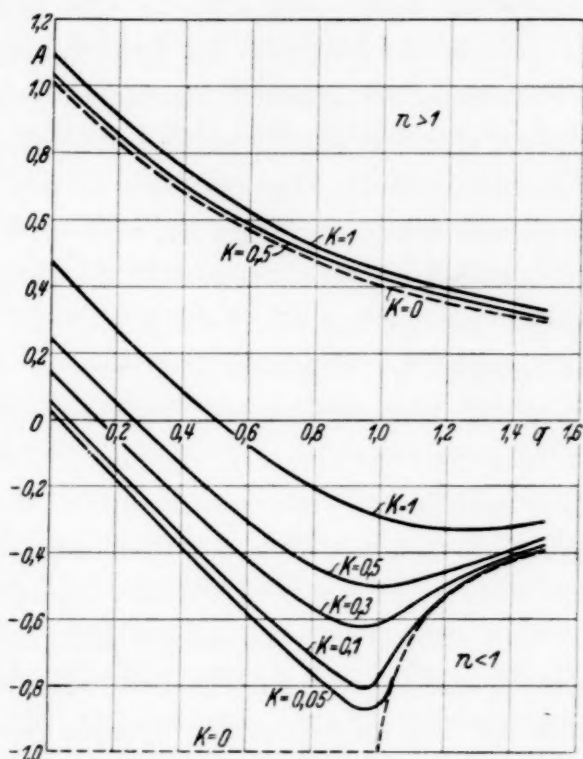


Fig. 2. Ablenkung  $A$  als Funktion des Winkelwertes  $q$  für verschiedene Absorptionszahlen  $k$ .

## II. Experimenteller Teil.

§ 4. Wahl der Methode. Zur Nachprüfung der vorstehend entwickelten Formeln muß der Brechungsindex in Abhängigkeit vom Einfallswinkel gemessen werden, indem etwa für ein Prisma die Ablenkung bei verschiedenen Stellungen gemessen wird. Es erweist sich aber nicht als vorteilhaft, in der Gegend der größtmöglichen Ablenkung zu messen, da man bei den kleinen Brechungsindizes des Röntgengebietes ein Prisma von fast  $180^\circ$  verwenden müßte und die genaue Herstellung eines so flachen Winkels gewisse technische Schwierigkeiten bietet. Insbesondere kann die Kante nicht genügend scharf gemacht werden, andererseits muß aber wegen der Absorption gerade die Nähe der Kante benutzt werden.

Es wurde daher ein Prisma von  $90^\circ$  brechendem Winkel verwandt. Faßt man dieses als die Hälfte des oben berechneten theoretisch besten, rund  $180^\circ$ -Prismas auf, so muß also der Röntgenstrahl die eine Fläche

nahezu senkrecht, die andere nahezu streifend durchsetzen. Die beiden möglichen Versuchsanordnungen, nämlich die mit streifendem Eintritt und die mit streifendem Austritt, sind nicht gleichwertig, weil bei letzterer das Strahlenbündel durch die Brechung zusammengedrängt wird, während es bei streifendem Eintritt auseinandergezogen würde. Da wegen der Absorption ohnedies eine ziemlich beträchtliche Schwächung des gebrochenen Strahles stattfindet, muß man eine weitere Schwächung durch Verbreiterung des Strahlenbüschels vermeiden und wird also die Anordnung mit streifendem Austritt wählen. Dann wird die Divergenz des gebrochenen Strahlenbündels kleiner als die des einfallenden Strahlenbündels, es wird also photographisch wirksamer, mindestens aber wesentlich schärfer. Bei der umgekehrten Anordnung des streifenden Eintritts wird der gebrochene Strahl gegenüber dem eintretenden Strahl verwaschen. Wir haben uns durch besondere Versuchsaufnahmen von der Richtigkeit dieser Überlegung überzeugt. Wäre der Brechungsindex nicht kleiner, sondern etwas größer als 1, so würde streifender Eintritt vorzuziehen sein.

G. Orbán<sup>1)</sup> hat vor einiger Zeit Messungen über die Brechung von Röntgenstrahlen an einem Glasprisma veröffentlicht. Er benutzte streifenden Eintritt. Das mag einer der Gründe gewesen sein, weshalb es ihm nicht gelang, bis in das Gebiet einzudringen, in dem die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex beträchtlich wird. Er konnte nur in dem Gebiet von  $q = 16,1$  bis herab zu  $q = 1,17$  messen und so tatsächlich nur die Gültigkeit des gewöhnlichen Snelliusschen Brechungsgesetzes bestätigen.

§ 5. *Versuchsanordnung und Justierung.* Die Gesamtanordnung war die folgende: Die von der Antikathode einer Wolframröhre kommende Strahlung fiel durch einen 0,5 mm breiten Spalt zunächst auf einen Kalkspatkristall, der sie monochromatisierte. Es wurde die Wolframlinie  $L\alpha_1$  ausgeblendet. Sie fiel durch einen zweiten Spalt von 0,28 mm Breite auf das Versuchsprisma aus Glas, wurde dort gebrochen bzw. reflektiert und fiel dann auf eine in etwa 46 cm Entfernung aufgestellte photographische Platte. Kalkspatkristall, Spalt 2 und Versuchsprisma waren auf einer großen gußeisernen Platte montiert, wobei sich das Prisma in der Mitte der Platte befand.

Das Versuchsprisma bestand aus Borosilikat Kron BK 7, sein brechender Winkel war genau  $90^\circ$  und die brechende Kante vollkommen scharf. Dies Versuchsprisma wurde uns von der Firma Carl Zeiss freundlicherweise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren besonderen Dank aussprechen wollen.

<sup>1)</sup> G. Orbán, ZS. f. Phys. **85**, 741, 1933.



Zur *Justierung* wurden zunächst die beiden Spalte und der Kristall so ausgerichtet, daß der Röntgenstrahl genau über der Mitte der Grundplatte verlief. Sodann wurde das Prisma, das auf einem besonderen Kreutztisch befestigt war, so auf die Mitte der Grundplatte gebracht, daß der Röntgenstrahl unmittelbar an der brechenden Kante verlief und diese zur Drehungsachse parallel war, endlich wurde noch Spalt 2 parallel zur Prismenkante gemacht. Das Prisma mit seinem Tisch konnte durch eine Mikrometerschraube leicht gedreht werden. Die Messung des Drehwinkels erfolgte in der Weise, daß ein am Prismentisch befestigter langer Arm, der eine in  $\frac{1}{20}$  mm geteilte Mikrometerstrichplatte trug, sich im Gesichtsfeld eines Mikroskops bewegte. Die Ablesungsgenauigkeit war etwa 1".

§ 6. *Messungen und Auswertung.* Nachdem Prisma und Spalt gut justiert waren, wurden bei fast streifendem Austritt Aufnahmen gemacht, wobei der Einfallswinkel durch Drehung des Prismas verändert wurde. Auf den Platten, die  $2\frac{1}{2}$  bis 10 Stunden belichtet werden mußten, zeigten sich dann die Spuren der an der Prismenkante vorbeigehenden direkten und der gebrochenen Strahlen. Ihr Abstand  $e$  auf der Platte, der mit einem Meßmikroskop ausgemessen wurde, dividiert durch den Abstand  $E$  der Platte von der Prismenkante, gibt dann direkt den Ablenkungswinkel  $\omega = \frac{e}{E}$ . Als Abstand dieser Spuren wurde nicht etwa der der Mitte oder der ihrer beiden linken oder rechten Ränder, sondern der der beiden äußeren Ränder angenommen. Dann betrachtet man augenscheinlich aus dem ganzen Strahlenbüschel die beiden Strahlen, die wirklich unmittelbar an der Prismenkante vorbeigegangen sind. Würde man anders auswerten, so müßte man mindestens zwei Korrekturen anbringen, nämlich eine wegen der rein geometrischen seitlichen Verschiebung bei der Brechung und eine weitere wegen der Verschiebung des Bündelschwerpunktes durch die Absorption. Wegen der verschieden langen Wege im Prisma ist ja die Absorption für die einzelnen Strahlen des Bündels verschieden stark, so daß sich die scheinbare Mitte des photographischen Schwärzungsfleckes verschieben wird. Durch unsere Art der Auswertung wird diese immer etwas unsichere Korrektur, die von anderen Autoren gelegentlich eingeführt worden ist, vollständig überflüssig.

Um die zu den so gefundenen Ablenkungen zugehörigen Einfallswinkel zu bestimmen, wurde bei jeder Aufnahme das ganze Glasprisma so weit gedreht, daß an derselben Fläche, aus der der Strahl gebrochen austrat, Totalreflexion eintreten konnte. Bei allen Aufnahmen der totalreflektierten Strahlen war die Stellung des Prismas gegenüber den ein-

fallenden Röntgenstrahlen dieselbe. Der halbe Winkel zwischen beiden Strahlen, d. h. der Winkel zwischen Prismenfläche und einfallendem Strahl, betrug als Mittel vieler Aufnahmen

$$\beta = 4,125 \cdot 10^{-3} \pm 0,002 \cdot 10^{-3}.$$

Die Winkel  $\Phi$  zwischen dieser Stellung und der für die Aufnahmen des gebrochenen Strahles wurden direkt gemessen. Sie betrugen zwischen 15 und 20'. Dann ist, vgl. Fig. 3,  $\Phi - \beta$  der Winkel zwischen der Prismenfläche und den einfallenden Strahlen im Falle der Brechung, jedoch im Innern des Prismas. Er ist also im Sinne unserer Formel gleich  $\psi$ . Der zugehörige Luftwinkel ist dann  $\varphi = \psi - \omega$  und der Brechungsindex berechnet sich nach Gleichung (8) aus

$$2\delta = \varphi^2 - \psi^2.$$

Die Entfernung des Prismas von der photographischen Platte, die für alle Aufnahmen die gleiche blieb, ergab sich durch direkte Ausmessung zu  $E = 461$  mm.

Eine Kontrolle erhält man ohne weiteres, wenn man das Prisma im Bereich der Totalreflexion um kleine gemessene Winkel  $d\Phi_1$ ,  $d\Phi_2$  usw.

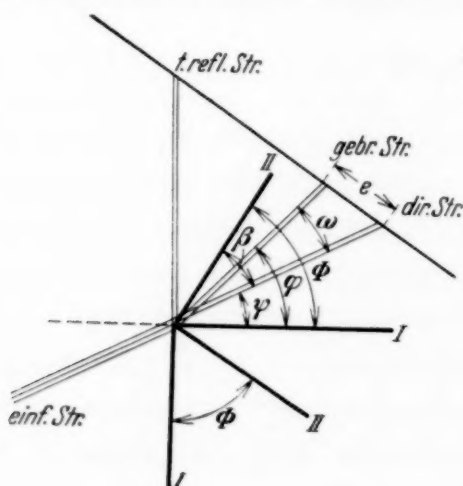


Fig. 3.

- I. Prismenstellung für Brechung.  
II. Prismenstellung für Reflexion.



direkt gebrochen  
reflektiert

Fig. 4.

Brechung von  $WLa_1$ -Strahlung  
an einem Glasprisma.

dreht und jedesmal die Abstände  $e_1$ ,  $e_2$  usw. zwischen den Spuren des totalreflektierten und des direkten Strahles mißt. Es ist dann

$$E = \frac{1}{2} \frac{e_1 - e_2}{d\Phi_1 - d\Phi_2} \quad \text{usw.}$$

Erhält man für  $E$  aus einer größeren Zahl von Aufnahmen dieser Art stets denselben Wert, so liegt darin übrigens ein Beweis für die Gültigkeit des

Reflexionsgesetzes für Röntgenstrahlen. Ein Anlaß, diese Gültigkeit zu bezweifeln, besteht nicht, da zwar die Übereinstimmung zu wünschen übrigließ, sich aber kein erkennbarer systematischer Gang zeigte. Wir erhielten als Mittelwert aus 10 Messungen

$$E = 460,4 \pm 1,5 \text{ mm},$$

so daß wir für die weiteren Messungen den unmittelbar gemessenen Wert  $E = 461 \text{ mm}$  zugrunde legten.

Ein etwaiger Fehler in  $E$  kann übrigens vollkommen vernachlässigt werden gegenüber den Fehlern, die bei der Ausmessung von  $e$  entstehen. Diese mögen etwa 0,2 bis 0,3% betragen, so daß der Brechungsindex selbst nicht genauer als auf etwa  $\pm 0,5\%$  bestimmt ist.

§ 7. *Ergebnisse.* Als Beispiel einer Aufnahme möge Fig. 4 dienen, auf der der gebrochene Strahl ziemlich fein und scharf ist. Seine Verbreiterung bei größeren Winkeln bzw. die Schärfenzunahme beim Übergang zu kleinen Winkeln zeigte sich sehr deutlich.

In nachstehender Tabelle 4 sind zunächst die unmittelbar gemessenen Größen  $\Phi$  und  $e$  eingetragen. Dann in der dritten und vierten Spalte die daraus berechneten Glaswinkel  $\psi$ , der Ablenkungswinkel  $\omega$  und der Luftwinkel  $\varphi$ . In der fünften Spalte stehen die zugehörigen Brechungsindizes. *Als erstes Ergebnis bestätigt Tabelle 4, daß der Brechungsindex nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Ablenkung sinkt.*

Tabelle 4.

$\Phi$	$e$	$\psi$	$\omega$	$\varphi$	$\delta$
6,250 $\cdot 10^{-3}$	1,091 mm	$2,125 \cdot 10^{-3}$	$2,367 \cdot 10^{-3}$	$4,492 \cdot 10^{-3}$	$7,83 \cdot 10^{-6}$
5,769	1,216	1,644	2,638	4,282	7,82
5,289	1,363	1,164	3,957	4,121	7,81
5,000	1,451	0,875	3,148	4,023	7,71
4,615	1,559	0,490	3,382	3,872	7,38

Zum Vergleich mit der Theorie dient Tabelle 5, die in der ersten Spalte die aus dem Luftwinkel  $\varphi$  durch Division mit  $\sqrt{2\delta_0}$  berechnete Winkelgröße  $q$  bringt. Für den normalen Brechungsindex  $\delta_0$  wurde dabei der Wert  $7,83 \cdot 10^{-6}$  zugrunde gelegt. In Spalte 2 steht der nach Gleichung (7) berechnete Brechungsindex. Für die Absorptionszahl wurde  $k = 0,02$  angenommen.

*Der Vergleich zwischen Theorie und Experiment gibt auch quantitativ völlig befriedigende Übereinstimmung.*

Tabelle 5.

$q$	$\delta$ ber.	$\delta$ exp.	$q$	$\delta$ ber.	$\delta$ exp.
1,135	7,83	$7,83 \cdot 10^{-6}$	1,017	7,81	$7,71 \cdot 10^{-6}$
1,082	7,82	7,82	0,978	7,47	7,38
1,041	7,82	7,81			

Nach der einfachen Dispersionsformel<sup>1)</sup> von Drude-Lorentz wurde für die benutzte  $L\alpha_1$ -Strahlung von Wolfram als Brechungsindex<sup>1)</sup>

$$\delta_0 = 7,30 \cdot 10^{-6}$$

berechnet. Der experimentell ermittelte Wert  $\delta_0 = 7,83 \cdot 10^{-6}$  liegt also auch hier wiederum, wie schon in zahlreichen früher behandelten Fällen<sup>2)</sup> von Gläsern höher als der theoretische, und zwar diesmal um  $7\frac{1}{2}\%$ .

#### Zusammenfassung.

1. Die sogenannten Kettlerschen Gleichungen für die Winkelabhängigkeit des Brechungsindex in absorbierenden Mitteln werden für den Fall umgeformt, daß der Brechungsindex nur wenig von der Einheit abweicht.

2. Die größte Strahlenablenkung bei der Brechung tritt für absorbierende Mittel mit  $n-1$  nicht bei streifendem Einfall, sondern bei anderen Winkeln auf. Ihre Lage und Größe wird berechnet.

3. Die erhaltenen Formeln werden mit einem Glasprisma im Röntgengebiet qualitativ und quantitativ bestätigt.

Die theoretischen Betrachtungen dieser Arbeit liegen uns schon seit längerer Zeit vor. Die Messungen wurden im Sommer 1933 ausgeführt. Eine vorläufige Veröffentlichung der Ergebnisse erfolgte im November 1933 in den „Naturwissenschaften“. Die Herausgabe der ausführlichen Arbeit hat sich durch besondere Umstände, die nicht in unserer Macht lagen, unerwartet lange verzögert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Bereitstellung von Apparaten und Geldmitteln großen Dank schuldig.

Jena, Institut für angewandte Optik, im Juni 1934.

<sup>1)</sup> F. Jentzsch u. E. Nähring, ZS. f. techn. Phys. **12**, 424, 1931. —

<sup>2)</sup> F. Jentzsch u. E. Nähring, a. a. O., ferner H. Steps, Ann. d. Phys. **16**, 949, 1933.



## Eine Vorrichtung zur Messung schwacher Ionisierungsströme.

Von J. C. Jacobsen in Kopenhagen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Juli 1934.)

Es wird eine Anordnung beschrieben, die es erlaubt, in einfacher Weise schwache Ionisationsströme zu messen. Der Ausschlag des empfindlichen Elektrometers wird durch einen Influenzierungskondensator kompensiert. Der Lichtzeiger des Elektrometers steuert dabei mittels Photozellen eine Verstärkeranordnung, die den Influenzierungskondensator auflädt. Gemessen wird der Anodenstrom im Verstärkerrohr, dessen Ansteigen mit der Zeit proportional der Aufladung des Elektrometers geht.

Für die Messung schwacher Ionisierungsströme ist es, wie von Hoffmann hervorgehoben worden ist, von Wichtigkeit, daß die Isolatoren nicht beansprucht werden. Das Elektrometer darf somit nur als Nullinstrument benutzt werden. Für diesen Zweck wird das isolierte System über einen Influenzierungskondensator mit einem Spannungsteiler verbunden, so daß die Aufladung des Elektrometers durch Influenz kompensiert werden kann. Im folgenden wird eine Anordnung beschrieben, die es gestattet, die Spannung des isolierten Systems über längere Zeiträume sehr nahe an Null zu halten.

Die Anordnung ist in Verbindung mit zwei Ionisierungskammern  $I_1$  und  $I_2$  in Gegenschaltung (Fig. 1) benutzt worden. Als Elektrometer diente ein Compton-Elektrometer mit Empfindlichkeit  $\sim 2000$  Skt./Volt. Der Spiegel wurde von einer Glühlampe mit geradem Glühdraht belichtet. Die Anordnung enthält zwei Photozellen  $F_1$  und  $F_2$  (Kaliumzellen ohne Gasfüllung), die so angeordnet sind, daß das von dem Spiegel reflektierte Licht die eine oder die andere Photozelle trifft, wenn der Spiegel einen Ausschlag von der Nullstellung macht. Die Photozellen sind mit dem Gitter einer Verstärkerlampe (Telefunken REN 094) verbunden, derart, daß die von den Photozellen herrührenden Aufladungen entgegengesetztes Vorzeichen haben. Als Gitterableitung dient ein Alkohol-Xylol-Widerstand  $R \sim 10^9$  Ohm. Der Anodenkreis der Verstärkerlampe enthält einen Drahtwiderstand  $r = 10^5$  Ohm und ein Milliampereometer; das eine Ende von  $r$

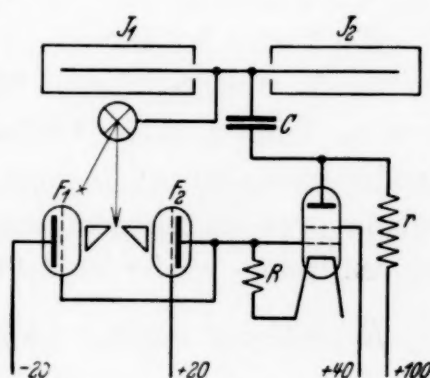


Fig. 1.

ist mit dem Influenzierungskondensator  $C$  verbunden. Die Wirkungsweise der Anordnung ist nun folgende: Das von dem Elektrometerspiegel reflektierte Licht wird zwischen den beiden reflektierenden Prismen eingestellt (siehe Fig. 1) und das Elektrometer freigemacht. Wenn das Elektrometer einen Ausschlag macht, wird die eine oder die andere Photozelle beleuchtet; durch die damit verbundene Änderung des Spannungsabfalles über  $r$  wird die Aufladung des Elektrometers sofort kompensiert. Der Lichtfleck bewegt sich dabei sehr wenig, und die Wirkung der Aufladung des Elektrometers zeigt sich praktisch nur in einer Änderung des Anodenstromes in der Verstärkerlampe. Mit den angegebenen Werten der Widerstände usw. beträgt die maximale Spannungsänderung, die  $C$  zugeführt werden kann, etwa 60 Volt, wenn die eine oder die andere Photozelle voll beleuchtet wird. Die dazu nötige Verschiebung des Lichtfleckes beträgt 5 mm oder eine Aufladung des Elektrometers von 2,5 Millivolt.

Die Messung erfolgt somit durch Beobachtung des Anodenstromes. Seine zeitliche Änderung ist proportional mit der zeitlichen Änderung der Anodenspannung; da diese auf automatische Kompensation der Aufladung des Elektrometers eingestellt ist, ist die Differenz der Anodenstromstärken zu den Zeiten  $t_0$  und  $t$  proportional zur Aufladung des Elektrometers in dieser Zeitspanne. Die Anordnung integriert somit über Stromschwankungen und ein Registrierinstrument ist im allgemeinen unnötig. Nur wenn mit Druckluftkammern gearbeitet wird und so schwache Ströme gemessen werden sollen, daß die Hoffmannschen Stöße einen Einfluß auf die Gesamtladung besitzen, ist die Registrierung notwendig, damit man die Ausschläge, die die Stöße bewirken, abziehen kann.

Ein Vorteil der Anordnung ist, daß keine Forderungen an die Konstanz der für die Verstärkerlampe und Photozellen benutzten Batterien gestellt werden. Sinkt z. B. der Glühstrom, so würde im ersten Moment auch der Anodenstrom sinken; dadurch wird aber der Elektrometerspiegel etwas gedreht, was die Anodenspannung verstärkt und so die alte Stärke des Anodenstromes wieder herstellt.

*Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik, Juni 1934.*

---

## Stationäre Trägheitsfelder in beschleunigten Bezugssystemen.

Von **Walter Glaser** in Prag.

(Eingegangen am 21. Juli 1934.)

Frägt man nach den allgemeinsten Bezugssystemen, in denen die auftretenden Trägheitskräfte von der Zeit unabhängig sind, so findet man, daß das einzige System der verlangten Eigenschaft, das mit konstanter Winkelgeschwindigkeit um eine Achse rotierende und längs dieser Achse mit gleichförmiger Beschleunigung fortschreitende Cartesische Koordinatensystem ist. Konstante Trägheitskraft, Coriolis- und Zentrifugalkraft sind daher die einzigen zeitunabhängigen „Scheinkräfte“, der „Einsteinkasten“ und die „rotierende Scheibe“ also gemäß dem Äquivalenzprinzip die *einzigsten* Systeme, in denen die auftretenden „Trägheitsfelder“ Gravitationsfeldern entsprechen. Soll die Trägheitskraft auch von der Geschwindigkeit nicht abhängen, so bleibt allein das mit konstanter Beschleunigung bewegte Bezugssystem. Da die Formel für die Trägheitskräfte die Gestalt der „Lorentz-Kraft“ im elektromagnetischen Feld besitzt, ergibt sich nebenbei eine Ableitung der Lagrangeschen Funktion für diese Kraft. Weiter gilt, daß die einzige die Zeit enthaltende Transformation, welche das Cartesische Linienelement auf ein solches von stationärer Form überführt, die gleichförmige Rotation um eine Achse ist.

Die kräftefreie Bewegung ist nach der Newtonschen Mechanik in einem rechtwinkligen Cartesischen Inertialsystem durch die Formeln

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = 0, \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = 0, \quad \frac{d^2 z}{dt^2} = 0 \quad (1)$$

gegeben. Mit Hilfe des Linienelements

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 \quad (2)$$

lassen sich diese Gleichungen zusammenfassen in der Formel

$$\delta \int ds = 0. \quad (3)$$

In dieser Gestalt ist die kräftefreie Bewegung unabhängig von jedem Koordinatensystem definiert. Führen wir z. B. krummlinige Koordinaten durch

$$x = x(x_1, x_2, x_3), \quad y = y(x_1, x_2, x_3), \quad z = z(x_1, x_2, x_3) \quad (4)$$

ein, so wird (2) eine quadratische Form in den  $dx^i$

$$ds^2 = g_{ik} dx^i dx^k \quad (5)$$

und die zu (3) gehörenden Eulerschen Gleichungen, die Differentialgleichungen der kräftefreien Bewegung erhalten die Gestalt

$$\frac{d^2 x^l}{dt^2} + \left\{ \begin{matrix} i & k \\ l \end{matrix} \right\} \frac{dx^i}{dt} \frac{dx^k}{dt} = 0, \quad (6)$$

dabei sind die Größen  $\left\{ \begin{smallmatrix} i k \\ l \end{smallmatrix} \right\}$ , die sogenannten „Christoffelschen Dreiindizesymbole“, bestimmte Ortsfunktionen und mit (5) durch

$$\left\{ \begin{smallmatrix} i k \\ l \end{smallmatrix} \right\} = g^{rl} \left[ \begin{smallmatrix} i k \\ r \end{smallmatrix} \right], \quad \left[ \begin{smallmatrix} i k \\ r \end{smallmatrix} \right] = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial g_{kr}}{\partial x_i} + \frac{\partial g_{ri}}{\partial x_k} - \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_r} \right), \quad g^{ir} g_{rk} = \delta_{ik} \quad (7)$$

definiert<sup>1)</sup>. Die Ursache, welche eine Abweichung der durch (6) gegebenen geradlinig gleichförmigen Bewegung bewirkt, nennen wir „Kraft“ und messen ihre Stärke  $X^i$  gerade durch die Größe dieser Abweichung

$$\frac{d^2 x^l}{dt^2} + \left\{ \begin{smallmatrix} i k \\ l \end{smallmatrix} \right\} \frac{dx^i}{dt} \frac{dx^k}{dt} = X^l \quad (i = 1, 2, 3). \quad (8)$$

Transformiert man (8) nach (4) auf die Koordinaten  $x, y, z$  zurück, so erhält man

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = X, \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = Y, \quad \frac{d^2 z}{dt^2} = Z, \quad (9)$$

also die Newtonschen Bewegungsgleichungen, und die Kraftkomponenten  $X, Y, Z$  hängen mit denjenigen im krummlinigen Koordinatensystem durch die invariante Gleichung

$$X \delta x + Y \delta y + Z \delta z = X_1 \delta x^1 + X_2 \delta x^2 + X_3 \delta x^3 \quad (10)$$

zusammen. Wenn wir nun vom Inertialsystem  $x, y, z$  statt durch (4) durch die allgemeinere auch die Zeit  $t$  enthaltende Transformation

$$x = x(x_1, x_2, x_3, t), \quad y = y(x_1, x_2, x_3, t), \quad z = z(x_1, x_2, x_3, t) \quad (11)$$

zu einem neuen beliebig beschleunigten krummlinigen Koordinatensystem übergehen, so erhält das Linienelement an Stelle von (5) in neuen System die Gestalt

$$ds^2 = g dt^2 + g_i dt dx^i + g_{ik} dx^i dx^k. \quad (12)$$

Die kräftefreie Bewegung ist natürlich wieder durch

$$\delta \int ds = 0$$

definiert und ergibt auf Grund von (12) als Differentialgleichungen für die kräftefreie Bewegung

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x^l}{dt^2} + \left\{ \begin{smallmatrix} k r \\ l \end{smallmatrix} \right\} \frac{dx^k}{dt} \frac{dx^r}{dt} + \frac{1}{2} g^{rl} \left( \frac{\partial g_i}{\partial x^r} - \frac{\partial g_r}{\partial x^i} - 2 \frac{\partial g_{ri}}{\partial t} \right) \dot{x}^i \\ + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial g}{\partial x^r} - \frac{\partial g_r}{\partial t} \right) = 0. \end{aligned} \quad (13)$$

<sup>1)</sup> Siehe Frank-Mises, Die Differential- und Integralgleichungen der mathematischen Physik, II. Bd. Braunschweig, 1928, S. 52.



Nach der obigen Definition der Kraft als Abweichung von der geradlinig-gleichförmigen Bewegung erhalten wir die Bewegungsgleichungen in der Gestalt

$$\frac{d^2 x^l}{dt^2} + \left\{ \begin{matrix} k & r \\ l \end{matrix} \right\} \frac{dx^k}{dt} \frac{dx^r}{dt} + \frac{1}{2} g^{rl} \left( \frac{\partial g_i}{\partial x^r} - \frac{\partial g_r}{\partial x^i} - 2 \frac{\partial g_{ri}}{\partial t} \right) \dot{x}^i + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial g}{\partial x^r} - \frac{\partial g_r}{\partial t} \right) = X^l, \quad (14)$$

wobei wieder die  $X_i$  aus den  $X, Y, Z$  nach (10) zu berechnen sind. Setzen wir

$$S^l = \frac{1}{2} g^{rl} \left( \frac{\partial g_r}{\partial x^i} - \frac{\partial g_i}{\partial x^r} + 2 \frac{\partial g_{ri}}{\partial t} \right) \dot{x}^i + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial g_r}{\partial t} - \frac{\partial g}{\partial x^r} \right), \quad (15)$$

so können wir die Gleichungen (14), die sich auf ein beschleunigtes Bezugssystem (b. B.) beziehen, auf eine Gestalt bringen, die derjenigen für ein Inertialsystem (8) formal vollkommen analog ist,

$$\frac{d^2 x^l}{dt^2} + \left\{ \begin{matrix} k & r \\ l \end{matrix} \right\} \frac{dx^k}{dt} \frac{dx^r}{dt} = X^l + S^l. \quad (16)$$

Man hat nur zu den Kraftkomponenten  $X^l$  die in (15) berechneten „Trägheitskräfte“  $S^l$  hinzuzufügen. Freilich in einem wesentlichen Punkte unterscheiden sich diese Gleichungen noch von denen für ein Inertialsystem. Betrachten wir einen bestimmten Punkt  $x_1 = a_1, x_2 = a_2, x_3 = a_3$  des beschleunigten Systems vom Inertialsystem aus. Die Gleichungen (11) zeigen dann, daß dieser feste Punkt im ruhenden System eine Kurve

$$x = x(a_1, a_2, a_3, t), \quad y = y(a_1, a_2, a_3, t), \quad z = z(a_1, a_2, a_3, t) \quad (17)$$

beschreibt, und diese Kurven, welche die einzelnen Punkte durchlaufen, sind im allgemeinen voneinander vollkommen unabhängig. Auch die Koordinatenflächen  $x_1 = c_1; x_2 = c_2; x_3 = c_3$ , die im ruhenden System durch

$$x = x(c_1, x_2, x_3, t); \quad y = y(x_1, c_2, x_3, t); \quad z = z(x_1, x_2, c_3, t) \quad (18)$$

gegeben sind, verschieben sich mit der Zeit gegeneinander in willkürlicher Art. Es werden sich daher im Gegensatz zum krummlinigen Inertialsystem (4) im neuen Koordinatensystem sowohl die Winkel zwischen den Koordinatenlinien, wie auch den Koordinatenflächen mit der Zeit ändern. In einem bestimmten Zeitpunkt ist das Linienelement im beschleunigten System (wegen  $dt = 0$ ) durch

$$d\sigma^2 = g_{ik}(x_1, x_2, x_3, t) dx^i dx^k \quad (19)$$

gegeben. Mit diesem Linienelement wird ein mit dem b. B. mitbewegter Beobachter messen. Die Größen  $g_{ik}(x, t)$  sind nun im wesentlichen — was hier als bekannt vorausgesetzt werden darf — mit den Kosinus der Winkel

zwischen den Koordinatenlinien und den Einheitsstrecken längs der einzelnen Achsen identisch. Fordern wir also, daß auch im b. B. diese Größen sich mit der Zeit nicht ändern, so muß also die Metrik im b. B. von der Zeit unabhängig sein, d. h. die  $g_{ik}$  sind bloße Funktionen des Ortes und nicht auch der Zeit. In diesem Falle sind auch die Klammerausdrücke in (16) bloße Ortsfunktionen und der im b. B. befindliche Beobachter kann so messen und rechnen, als ob er sich in einem Inertialsystem befände, nur muß er zur eingepägten Kraft  $X^i$  in jedem Moment die „Scheinkraft“  $S^i$  hinzufügen, um die richtige Beschreibung des Bewegungsverlaufs zu erhalten. Diese Scheinkraft wird nun im allgemeinen eine Funktion der Zeit sein. Wir interessieren uns gerade für diejenigen „Nicht-Inertialsysteme“, wo dies nicht der Fall ist. Dann kann man von einem „Trägheitsfeld“ sprechen, das in seiner Wirkung einem Gravitationsfeld vollkommen äquivalent ist. Wir wollen zeigen, daß die *einzigsten* Systeme, die einem derartigen Gravitationsfeld äquivalent sind, die mit konstanter Geschwindigkeit um eine Achse rotierenden und längs dieser Achse mit gleichförmiger Beschleunigung fortschreitenden Bezugssysteme sind. Also die Kombination von „Einstein-Kasten“ und „rotierender Scheibe“ darstellen.

Wir suchen nun die Bedingungen, denen die Größen  $g$ ,  $g_i$  und  $g_{ik}$  als Funktionen von  $x_1, x_2, x_3$  und  $t$  genügen müssen, damit die in (15) angegebenen „Scheinkräfte“  $S_i$  von der Zeit unabhängig sind. Aus (15) folgt, daß die beiden Gleichungen

$$(\alpha) \quad \frac{\partial g_i}{\partial x^k} - \frac{\partial g_k}{\partial x^i} + 2 \frac{\partial g_{ik}}{\partial t} = a_{ik}(x), \quad (\beta) \quad \frac{\partial g_i}{\partial t} - \frac{\partial g}{\partial x^i} = b_i(x) \quad (20)$$

bestehen müssen, in denen die Größen  $a_{ik}$  und  $b_i$  bloße Funktionen des Ortes sind. Indem man in (20,  $\alpha$ )  $i$  mit  $k$  vertauscht und die so erhaltene Gleichung zu (20,  $\alpha$ ) addiert, erhält man

$$\frac{\partial g_{ik}}{\partial t} = \frac{1}{4} (a_{ik} + a_{ki}),$$

oder, indem man für den symmetrischen Teil von  $a_{ik}$   $\beta_{ik} = \frac{1}{2} (a_{ik} + a_{ki})$  setzt

$$g_{ik} = \gamma_{ik}(x) + \frac{1}{2} \beta_{ik}(x) t. \quad (21)$$

Führt man dies in (20,  $\alpha$ ) ein, so erhält man für die  $g_i$  die Bedingung

$$\frac{\partial g_i}{\partial x^k} - \frac{\partial g_k}{\partial x^i} = \frac{1}{2} (a_{ik} - a_{ki}). \quad (22)$$

Die Rotation der  $g_i$  ist also gleich dem antisymmetrischen Teil von  $a_{ik}$ . Die  $g_i$  sind bis auf den Gradienten einer beliebigen Funktion des Ortes

und der Zeit bloße Ortsfunktionen. Die allgemeine Lösung von (22) ist daher

$$g_k = A_k(x_1, x_2, x_3) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x^k}. \quad (23)$$

Die  $\beta_k(x)$  sind hier drei willkürliche Funktionen des Ortes,  $\psi(x, t)$  ist eine willkürliche Funktion des Ortes und der Zeit. Schreiben wir die Gleichung (20,  $\beta$ ) in der Gestalt

$$\frac{\partial g_i}{\partial t} = \frac{\partial g}{\partial x^i} + b_i,$$

differenzieren nach  $x_k$  und subtrahieren hiervon die Gleichung, die durch Vertauschung von  $x_i$  mit  $x_k$  entsteht, so erhalten wir die Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{\partial g_i}{\partial x^k} - \frac{\partial g_k}{\partial x^i} \right) = \frac{\partial b_i}{\partial x^k} - \frac{\partial b_k}{\partial x^i}.$$

Da links der Ausdruck in der Klammer nach (22) eine Funktion von  $x_1, x_2, x_3$  allein ist, folgt

$$\frac{\partial b_i}{\partial x^k} - \frac{\partial b_k}{\partial x^i} = 0,$$

es ist also

$$b_i = \frac{\partial \Phi}{\partial x^i} \quad (24)$$

der Gradient einer willkürlichen Funktion  $\Phi(x)$  von  $x_1, x_2, x_3$ . Setzt man (24) und (23) in (20,  $\beta$ ) ein, erhält man

$$\frac{\partial g}{\partial x^i} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x^i} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^i \partial t} = \frac{\partial}{\partial x^i} \left( -\Phi + \frac{\partial \psi}{\partial t} \right).$$

Es ist somit

$$g = G'(t) - \Phi(x) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t}, \quad (25)$$

wobei  $G'(t)$  eine willkürliche Funktion von  $t$  bedeutet. Aus formalen Gründen wollen wir im folgenden für die willkürlichen Funktionen statt  $G'(t)$ ,  $\Phi(x)$ ,  $A_k(x)$ ,  $\psi(x, t)$  lieber  $2G'(t)$ ,  $2\Phi(x)$ ,  $2A_k$  und  $2\psi(x, t)$  schreiben.

Sollen also die kovarianten Komponenten der Trägheitskräfte in einem „Nichtinertialsystem“ zeitunabhängig sein, so muß hier die kinetische

Energie  $K = \frac{1}{2} \left( \frac{dx}{dt} \right)^2$  die Gestalt haben

$$K = \left( G'(t) - \Phi(x) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right) + \left( A_k(x) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial x^k} \right) \dot{x}^k + \frac{1}{2} (\gamma_{ik}(x) + \frac{1}{2} \beta_{ik}(x, t)) \dot{x}_i \dot{x}_k. \quad (26)$$

Für die kovariante  $x_1$ -Komponente  $S_1$  der Trägheitskraft ergibt sich nach (15)

$$S_1 = \left( \frac{\partial A_2}{\partial x^2} - \frac{\partial A_1}{\partial x^2} \right) \dot{x}_2 - \left( \frac{\partial A_1}{\partial x^3} - \frac{\partial A_3}{\partial x^1} \right) \dot{x}_3 + (\beta_{11} \dot{x}_1 + \beta_{12} \dot{x}_2 + \beta_{13} \dot{x}_3) - \frac{\partial \Phi}{\partial x^1}. \quad (27)$$

Bezeichnen wir den Tensor mit den Komponenten  $\{\beta_{ik}\}$  mit  $B$ , den Vektor mit den Komponenten  $A_1, A_2, A_3$  mit  $\mathfrak{A}$ , so können wir die Gleichung (27) mit den analogen für die anderen Komponenten in der Vektorform

$$\mathfrak{K} = (\mathbf{v} \times \text{rot } \mathfrak{A}) + (B\mathbf{v}) - \text{grad } \Phi \quad (28)$$

zusammenfassen. Wir erkennen hieraus, daß die zeitunabhängige Trägheitskraft durch einen Tensor  $B(x)$ , das „Vektorpotential“  $\mathfrak{A}(x)$  und das skalare Potential  $\Phi(x)$  bestimmt ist. Die in (26) noch auftretenden Funktionen  $G'(t)$  und  $\psi(xt)$  haben auf die Trägheitskräfte keinen Einfluß. Dies hat seinen Grund darin, daß sich  $K$  in folgender Gestalt schreiben läßt:

$$K = \frac{d}{dt} (G + \psi) - \Phi(x) + A_k \dot{x}_k + \frac{1}{2} (\gamma_{ik} + \beta_{ik} t) \dot{x}_i \dot{x}_k. \quad (29)$$

Da der Bewegungsverlauf durch die mit (3) äquivalente Bedingung

$$\delta \int K dt = 0 \quad (30)$$

bestimmt ist und diese Gleichung ungeändert bleibt, wenn man von  $K$  ein totales Differential nach der Zeit subtrahiert, sieht man, daß der erste Term in (29) auf den Bewegungsverlauf und damit auch auf die Trägheitskräfte keinen Einfluß haben kann. Da wir im folgenden im b. B. eine zeitunabhängige Metrik voraussetzen, haben wir den Tensor  $B$  gleich Null zu setzen. In diesem Falle erhält das Linienelement die Gestalt

$$ds^2 = 2 (G' - \Phi + \psi_t) dt^2 + 2 (A_k + \psi_k) dx^k dt + d\sigma^2 \quad (31)$$

mit  $d\sigma^2 = \gamma_{ik} dx^i dx^k$ .

Die Größe  $T = \frac{1}{2} \left( \frac{d\sigma}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} \gamma_{ik} \dot{x}^i \dot{x}^k$  können wir als kinetische Energie im b. B. auffassen und sie steht nach (29) mit der kinetischen Energie im Ruhssystem in folgendem Zusammenhang:

$$K = \frac{d}{dt} (G + \psi) + T - \Phi + (\mathfrak{A} \mathbf{v}), \quad \mathbf{v} \equiv \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3. \quad (32)$$

Nebenbei bemerken wir, daß unsere Formeln das *Hamiltonsche Prinzip* und die *Lagrangesche Funktion für die Lorentz-Kraft* enthalten. Wir setzen  $\mathfrak{A} = 0$ . Denken wir jetzt für einen Moment nicht daran, daß



sich die Koordinaten  $x_1, x_2, x_3$  auf ein beschleunigtes Bezugssystem beziehen, sondern fassen wir allein den formalen Zusammenhang zwischen der Kraft (28) für  $B = \mathfrak{A} = 0$

$$\mathfrak{K} = -\text{grad } \Phi \quad (33)$$

und der dazugehörigen Funktion  $K$

$$K = \frac{d}{dt}(G + \psi) + T - \Phi \quad (34)$$

ins Auge, aus der sich durch die Bedingung  $\delta \int K dt = 0$  der dieser Kraft entsprechende Bewegungsverlauf ergibt! Da wir das totale Differential im ersten Term von (34) in  $\delta \int K dt = 0$  weglassen können, folgt, daß der zu (33) gehörende Bewegungsverlauf durch

$$\delta \int (T - \Phi) dt = 0 \quad (35)$$

bestimmt ist. Das aber ist das *Hamiltonsche Prinzip* mit der *Lagrange-schen Funktion*  $T - \Phi$ , welche die Differenz zwischen kinetischer und potentieller Energie bedeutet. Weiter bemerken wir, daß die Trägheitskraft (28) für  $B = 0$  die Gestalt der „Lorentz-Kraft“ hat, welche im elektromagnetischen Felde mit dem Vektorpotential  $\mathfrak{A}$  und dem skalaren Potential  $\Phi$  auf die Einheitsladung ausgeübt wird<sup>1)</sup>. Da der Bewegungsverlauf wieder durch

$$\delta \int K dt = \delta \int (T + \mathfrak{A}v - \Phi) dt = 0$$

gegeben ist, stellt somit

$$L = T + \mathfrak{A}v - \Phi \quad (36)$$

die *Lagrangesche Funktion* der *Lorentz-Kraft* dar.

Unsere weitere Aufgabe besteht nun darin, alle diejenigen beschleunigten Bezugssysteme (Nichtinertialsysteme) zu bestimmen, die ein statisches Trägheitsfeld besitzen. Mathematisch kommt dies darauf hinaus, alle Transformationen

$$x = \varphi(x_1, x_2, x_3, t), \quad y = \chi(x_1, x_2, x_3, t), \quad z = \sigma(x_1, x_2, x_3, t) \quad (37)$$

zu bestimmen, welche das Linienelement  $ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$  auf die Gestalt (31)  $2[d(G + \psi)dt - \Phi dt^2 + A_k dx^k dt] + \gamma_{ik} dx^i dx^k$  bringen.

<sup>1)</sup> Über die noch weitergehende formale Analogie zwischen Trägheits- und Lorentz-Kraft vgl. die bekannte Arbeit von H. Thirring, Phys. ZS. **19**, 33, 1918, und die fünfdimensionale Auffassung der einheitlichen Feldtheorie von Kaluza-Klein [Linienelement (12) mit dem Vierervektor  $g = -2\Phi$ ,  $g_i = 2A_i$ !].

Wir lösen zunächst die gestellte Aufgabe für den zweidimensionalen Fall und zeigen, daß die Kombination der beiden hier möglichen Lösungen mit der allgemeinen Lösung des dreidimensionalen Problems übereinstimmt. Wir suchen also diejenigen Transformationen

$$\begin{aligned} x &= \varphi(x_1, x_2, t) \\ y &= \chi(x_1, x_2, t) \end{aligned} \quad \begin{vmatrix} \varphi_1 & \varphi_2 \\ \chi_1 & \chi_2 \end{vmatrix} \neq 0, \quad (38)$$

für welche das Linienelement

$$\begin{aligned} ds^2 = dx^2 + dy^2 &= (\varphi_t^2 + \chi_t^2) dt^2 + 2(\varphi_1 \varphi_t + \chi_1 \chi_t) dx_1 dt \\ &+ 2(\varphi_2 \varphi_t + \chi_2 \chi_t) dx_2 dt + (\varphi_1^2 + \chi_1^2) dx_1^2 \\ &+ 2(\varphi_1 \varphi_2 + \chi_1 \chi_2) dx_1 dx_2 + (\varphi_2^2 + \chi_2^2) dx_2^2 \end{aligned} \quad (39)$$

die Gestalt (31) annimmt. Der Vergleich von (31) mit (39) ergibt

$$\left. \begin{aligned} (\alpha) \quad \varphi_t^2 + \chi_t^2 &= 2 \left[ G'(t) - \Phi(x) + \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} \right] \\ (\beta) \quad (\varphi_1 \varphi_t + \chi_1 \chi_t) &= A_1(x) + \frac{\partial \psi}{\partial x_1} \\ (\gamma) \quad (\varphi_2 \varphi_t + \chi_2 \chi_t) &= A_2(x) + \frac{\partial \psi}{\partial x_2} \\ (\delta) \quad \varphi_1^2 + \chi_1^2 &= \gamma_{11}(x) \\ (\varepsilon) \quad \varphi_1 \varphi_2 + \chi_1 \chi_2 &= \gamma_{12}(x) \\ (\zeta) \quad \varphi_2^2 + \chi_2^2 &= \gamma_{22}(x). \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Differentiation von  $(\delta)$ ,  $(\varepsilon)$  und  $(\zeta)$  führt zu

$$\begin{aligned} (\delta') \quad \varphi_1 \varphi_{1t} &= 0, \quad (\varepsilon') \quad \varphi_1 \varphi_{2t} + \varphi_{1t} \varphi_2 + \chi_1 \chi_{2t} + \chi_{1t} \chi_2 = 0, \\ (\varepsilon') \quad \varphi_2 \varphi_{2t} + \chi_2 \chi_{2t} &= 0. \end{aligned}$$

Die erste und letzte Gleichung schreiben wir in der Gestalt

$$\frac{\varphi_{1t}}{\chi_1} = -\frac{\chi_{1t}}{\varphi_1} = \alpha, \quad \frac{\varphi_{2t}}{\chi_2} = -\frac{\chi_{2t}}{\varphi_2} = \beta, \quad (\delta'', \zeta'')$$

wobei  $\alpha$  und  $\beta$  vorläufig noch unbestimmte Funktionen von  $x$  und  $t$  bedeuten. Sie sind lediglich Abkürzungen für die beiden Seiten der Gleichungen  $(\delta'', \zeta'')$ .

Wenn wir nun für  $\varphi_{1t}$ ,  $\chi_{1t}$ ,  $\varphi_{2t}$  und  $\chi_{2t}$  aus

$$\begin{aligned} \varphi_{1t} &= \alpha \chi_1, & \varphi_{2t} &= \beta \chi_2, & (\varepsilon'') \\ \chi_{1t} &= -\alpha \varphi_1, & \chi_{2t} &= -\alpha \varphi_2 & (\zeta'') \end{aligned}$$

in  $(\varepsilon')$  einsetzen und entsprechend zusammenfassen, erhalten wir

$$(\alpha - \beta)(\varphi_2 \chi_1 - \chi_2 \varphi_1) = 0. \quad (41)$$

Auf Grund der Voraussetzung (38), die erfüllt sein muß, damit (38) eine umkehrbare Transformation darstellt, folgt hieraus

$$\alpha = \beta. \quad (42)$$

Wir differenzieren nun  $(\beta)$  nach  $t$ ,  $(\alpha)$  nach  $x_1$  und subtrahieren  $(\alpha)$  von  $(\beta)$  und erhalten, wenn wir analog mit  $(\alpha)$  und  $(\gamma)$  verfahren:

$$\varphi_1 \varphi_{tt} + \chi_2 \chi_{tt} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_1} \quad (\beta')$$

$$\varphi_2 \varphi_{tt} + \chi_1 \chi_{tt} = \frac{\partial \Phi}{\partial x_2}. \quad (\gamma')$$

Differenzieren wir  $(\beta')$  nach  $x_2$ ,  $(\gamma')$  nach  $x_1$  und subtrahieren wir beide Gleichungen voneinander

$$\varphi_1 \varphi_{2tt} - \varphi_2 \varphi_{1tt} + \chi_1 \chi_{2tt} - \chi_2 \chi_{1tt} = 0. \quad (\sigma)$$

Durch Differentiation von  $(\varepsilon'')$ ,  $(\zeta'')$  ergibt sich

$$\varphi_{2tt} = \alpha_t \chi_2 + \alpha \chi_{2t} = \alpha_t \chi_2 - \alpha^2 \varphi_2, \quad \chi_{2tt} = -\alpha_t \varphi_2 - \alpha \varphi_{2t} = -\alpha_t \varphi_2 - \alpha^2 \chi_2$$

$$\varphi_{1tt} = \alpha_t \chi_1 + \alpha \chi_{1t} = \alpha_t \chi_1 - \alpha^2 \varphi_1, \quad \chi_{1tt} = -\alpha_t \varphi_1 - \alpha \varphi_{1t} = -\alpha_t \varphi_1 - \alpha^2 \chi_1$$

Wenn wir dies in  $(\sigma)$  einsetzen und entsprechend zusammenfassen, folgt hieraus die Beziehung

$$2 \alpha_t (\chi_2 \varphi_1 - \chi_1 \varphi_2) = 0, \quad (\tau)$$

welche [wieder auf Grund von (38)] zeigt, daß  $\alpha_t$  verschwindet. Es ist also  $\alpha$  eine Funktion von  $x_1$  und  $x_2$  allein.

Aus  $(\varepsilon'')$ ,  $(\zeta'')$  erhält man durch Differentiation nach  $x_1$  bzw.  $x_2$

$$(\lambda) \quad \varphi_{12t} = \alpha_2 \chi_1 + \alpha \chi_{12}, \quad (\mu) \quad \chi_{12t} = -\alpha_2 \varphi_1 - \alpha \varphi_{12},$$

$$(\lambda') \quad \varphi_{21t} = \alpha_1 \chi_2 + \alpha \chi_{21}, \quad (\mu') \quad \chi_{21t} = -\alpha_1 \varphi_1 - \alpha \varphi_{21}.$$

Durch Subtraktion von  $(\lambda)$  und  $(\lambda')$  bzw.  $(\mu)$  und  $(\mu')$  ergibt sich hieraus zur Bestimmung von  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  das homogene Gleichungssystem

$$\begin{array}{l} \alpha_2 \chi_1 - \alpha_1 \chi_2 = 0 \\ \alpha_2 \varphi_1 - \alpha_1 \varphi_2 = 0 \end{array} \quad \left| \begin{array}{cc} \chi_1 & \chi_2 \\ \varphi_1 & \varphi_2 \end{array} \right| \neq 0,$$

dessen Determinante nach Voraussetzung (38) von Null verschieden ist. Es ist somit auch  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ . Die Funktion  $\alpha(x_1, x_2)$  ist daher eine Konstante, die wir im folgenden mit  $\omega$  bezeichnen wollen.

Wenn wir  $(\beta)$  nach  $x_2$ ,  $(\gamma)$  nach  $x_1$  differenzieren und die so erhaltenen Gleichungen voneinander subtrahieren, ergibt sich

$$\omega (\varphi_1 \chi_2 - \chi_1 \varphi_2) = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial A_1}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_1} \right). \quad (41)$$

Wegen  $\varphi_1 \chi_2 - \chi_1 \varphi_2 \neq 0$  haben wir nun für das folgende zwei Fälle zu unterscheiden, die, wie wir sehen werden, die beiden typischen Lösungen der Aufgabe darstellen:

1.  $\frac{\partial A_1}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_1} = 0, \quad \text{rot } \mathfrak{A} = 0,$
2.  $\frac{\partial A_1}{\partial x_2} - \frac{\partial A_2}{\partial x_1} \neq 0, \quad \text{rot } \mathfrak{A} \neq 0.$

Im ersten Falle ist die Trägheitskraft (28) von  $\mathbf{v}$  unabhängig. Da dann  $dA = A_k dx^k$  ein vollständiges Differential ist, können wir die Funktion  $A$  in (31) zu  $\Psi$  ziehen, also überhaupt  $\mathfrak{A} = 0$  setzen. Aus (41) ergibt sich, daß in diesem Falle die Konstante  $\omega$  verschwindet. Für  $\varphi$  und  $\chi$  erhält man dann aus  $(\varepsilon')$  und  $(\varepsilon'')$  die Bedingungen

$$\begin{aligned} \varphi_{1t} &= 0, & \varphi_{2t} &= 0, \\ \chi_{1t} &= 0, & \chi_{2t} &= 0, \end{aligned}$$

deren Integration zu den Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} x &= \varphi(x_1, x_2, t) = f(x_1, x_2) + l(t), \\ y &= \chi(x_1, x_2, t) = g(x_1, x_2) + m(t) \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

führt. Die Funktionen  $l(t)$  und  $m(t)$  bestimmen sich, wenn wir die Lösungen (42) in Gleichung  $(\beta')$ ,  $(\gamma')$  einsetzen. Man erhält

$$\left. \begin{aligned} f_1 l''(t) + g_1 m''(t) &= \Phi_1, \\ f_2 l''(t) + g_2 m''(t) &= \Phi_2. \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

Hieraus könnten wir  $l''(t)$  und  $m''(t)$  berechnen. Da sich so für  $l''(t)$  und  $m''(t)$  Funktionen von  $x_1, x_2$  ergeben würden,  $l(t)$  und  $m(t)$  aber bloße Funktionen von  $t$  sind, folgt hieraus, daß  $l''(t)$  und  $m''(t)$  Konstante sind:

$$\left. \begin{aligned} l''(t) &= a, & l(t) &= \frac{a}{2} t^2 + c_1 t + d_1, \\ m''(t) &= b, & m(t) &= \frac{b}{2} t^2 + c_2 t + d_2. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

Für  $\Phi$  erhält man dann aus (43)

$$\Phi = af(x_1, x_2) + bg(x_1, x_2). \quad (45)$$

Wenn wir noch im bewegten System durch

$$y_1 = f(x_1, x_2), \quad y_2 = g(x_1, x_2) \quad (46)$$

neue Koordinaten  $y_1, y_2$  einführen, erhält man für die Transformationsformeln (42) und die Funktion  $\Phi(y_1, y_2)$  Ausdrücke der Gestalt

$$\begin{aligned} x &= \varphi(y_1, y_2, t) = y_1 + \frac{a}{2} t^2 + c_1 t + d_1 \\ y &= \chi(y_1, y_2, t) = y_2 + \frac{b}{2} t^2 + c_2 t + d_2 \end{aligned} \quad \Phi = ay_1 + by_2. \quad (47)$$



Das Linienelement (31) wird

$$\begin{aligned} ds^2 &= dx^2 + dy^2 \\ &= d \left[ \frac{1}{3a} (at + c_1)^3 + \frac{1}{3b} (bt + c_2)^3 + 2(at + c_1)y_1 + 2(bt + c_2)y_2 \right] dt \\ &\quad - (ay_1 + by_2) dt^2 + dy_1^2 + dy_2^2, \end{aligned} \quad (48)$$

und man hat also

$$\begin{aligned} G(t) &= \frac{1}{3a} (at + c_1)^3 + \frac{1}{3b} (bt + c_2)^3, \\ \psi(y_1 t) &= 2(at + c_1)y_1 + 2(bt + c_2)y_2, \quad \Phi(y) = ay_1 + by_2. \end{aligned} \quad (49)$$

Für die Trägheitskräfte (28) erhalten wir

$$S_1 = -a, \quad S_2 = -b. \quad (50)$$

Da  $d\sigma^2$  die Gestalt  $d\sigma^2 = dy_1^2 + dy_2^2$  hat, ist auch das beschleunigte Bezugssystem ein rechtwinkliges Cartesisches Koordinatensystem, das sich nach (47) mit der konstanten Beschleunigung  $b_x = a$ ,  $b_y = b$  und der konstanten Geschwindigkeit  $c_x = c_1$ ,  $c_y = c_2$  gegenüber dem Inertialsystem bewegt. Die Trägheitskräfte sind natürlich, wie aus (50) hervorgeht, dieser Beschleunigung gleich, aber entgegengesetzt gerichtet. Es ist dies das Beispiel, das unter dem Namen „Einstein-Kasten“ in der allgemeinen Relativitätstheorie große Berühmtheit erlangt hat. Daß es ein zeitunabhängiges Trägheitsfeld besitzt, ist trivial. Für uns ist hier wesentlich, daß es das *einzig* „Nicht-Inertialsystem“ ist, in dem die Trägheitskraft von der Zeit und Geschwindigkeit unabhängig ist.

Der zweite Fall ist der, daß  $\text{rot } \mathfrak{A} \neq 0$ , also nach (41) auch  $\omega \neq 0$ . Aus den beiden Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{1t} &= \omega \chi_1, & \varphi_{1t} &= -\omega \varphi_1, \\ \varphi_{2t} &= \omega \chi_2, & \chi_{2t} &= -\omega \varphi_2 \end{aligned} \right\} \quad (51)$$

erhalten wir durch Integration nach  $x_1$  und  $x_2$

$$\left. \begin{aligned} \varphi_t &= \omega \chi + a(t), \\ \chi_t &= -\omega \varphi + b(t). \end{aligned} \right\} \quad (52)$$

Nach einem bekannten Satz ist das allgemeine Integral dieser Differentialgleichungen die Summe aus dem allgemeinen Integral des entsprechenden homogenen Systems und zwei partikulären Lösungen von (52). Die Lösung des homogenen Systems ist bekannt. Setzt man in

$$\varphi_t = \omega \chi, \quad \chi_t = -\omega \varphi$$

für  $\varphi = A e^{i\lambda t}$  und  $\chi = B e^{i\lambda t}$ , so ergibt sich

$$\begin{aligned} A\lambda - \omega B &= 0, \\ B\lambda + \omega A &= 0 \end{aligned} \quad \text{also} \quad \lambda = \pm i\omega. \quad (53)$$

Sind ferner  $f(t)$  und  $g(t)$  die partikulären Integrale, die mit den willkürlichen Funktionen  $a(t)$  und  $b(t)$  durch die Beziehungen

$$\begin{aligned} f'(t) &= \omega g(t) + b(t), \\ g'(t) &= -\omega f(t) + a(t) \end{aligned}$$

zusammenhängen, somit gleichfalls willkürlich gewählt werden können, so erhält man

$$\begin{aligned} \varphi &= A_+(x_1, x_2) e^{i\omega t} + A_-(x_1, x_2) e^{-i\omega t} + f(t), \\ \chi &= \frac{1}{\omega} \frac{\partial}{\partial t} (\varphi - f) + g(t); \end{aligned}$$

reell geschrieben, lauten diese Gleichungen

$$\begin{aligned} x = \varphi &= F(x_1, x_2) \sin \omega t + G(x_1, x_2) \cos \omega t + f(t), \\ y = \chi &= F(x_1, x_2) \cos \omega t - G(x_1, x_2) \sin \omega t + g(t). \end{aligned} \quad (54)$$

Führen wir im bewegten Raum noch durch

$$\begin{aligned} y_1 &= F(x_1, x_2), \\ y_2 &= G(x_1, x_2) \end{aligned} \quad (55)$$

neue Koordinaten ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} x = \varphi(y_1, y_2, t) &= y_1 \sin \omega t + y_2 \cos \omega t + f(t), \\ y = \chi(y_1, y_2, t) &= y_1 \cos \omega t - y_2 \sin \omega t + g(t). \end{aligned} \quad (56)$$

Gehen wir mit diesen Lösungen in die Bedingungen  $(\beta')$  und  $(\gamma')$  ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} f''(t) \sin \omega t + g''(t) \cos \omega t &= \Phi_1 + \omega^2 y_1 (= A \omega^2), \\ f''(t) \cos \omega t - g''(t) \sin \omega t &= \Phi_2 + \omega^2 y_2 (= B \omega^2). \end{aligned} \quad (57)$$

Da links eine Funktion von  $t$  allein, rechts eine solche allein von  $x_1$  und  $x_2$  steht, müssen beide Seiten der Gleichungen Konstante sein, die wir mit  $A \omega^2$  und  $B \omega^2$  bezeichnen. Aus (57) folgt durch Auflösung

$$\begin{aligned} f''(t) &= \omega^2 A \sin \omega t + \omega^2 B \cos \omega t, \\ g''(t) &= \omega^2 A \cos \omega t - \omega^2 B \sin \omega t. \end{aligned}$$

Die Integration ergibt

$$\begin{aligned} f(t) &= -A \sin \omega t + B \cos \omega t + c_1 t + E, \\ g(t) &= -A \cos \omega t - B \sin \omega t + c_2 t + F. \end{aligned}$$

Es ist also

$$\begin{aligned} x = \varphi &= (y_1 - A) \sin \omega t + (y_2 + B) \cos \omega t + c_1 t + E \\ y = \chi &= (y_1 - A) \cos \omega t + (y_2 + B) \sin \omega t + c_2 t + F \end{aligned} \quad (E, F = \text{const}).$$

Man erkennt hieraus, daß die beiden Konstanten Null gesetzt werden können, was einfach auf eine triviale Verschiebung des Koordinatenursprungs hinauskommt. Wir haben somit die endgültigen Lösungen

$$\left. \begin{aligned} x &= \varphi(y_1, y_2, t) = y_1 \sin \omega t + y_2 \cos \omega t + c_1 t + E, \\ y &= \chi(y_1, y_2, t) = y_1 \cos \omega t - y_2 \sin \omega t + c_2 t + F. \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

und sie zeigen, daß das neue System ein rechtwinkliges Cartesisches Koordinatensystem ist, das gegenüber dem Ruhssystem mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  rotiert. Das Linienelement erhält im b. B. die Gestalt

$$ds^2 = + (y_1^2 + y_2^2) \omega^2 dt^2 - 2\omega (y_2 dy_1 - y_1 dy_2) dt + dy_1^2 + dy_2^2, \quad (59)$$

und die Scheinkräfte ergeben sich hieraus nach (28), da

$$\Phi = -\frac{1}{2} (y_1^2 + y_2^2) \omega^2, \quad A_1 = -\omega y_2, \quad A_2 = +\omega y_1 \quad (60)$$

ist, zu

$$S_1 = 2\omega \dot{y}_2 + \omega^2 y_2, \quad S_2 = -2\omega y_1 + \omega^2 y_1.$$

Sie sind natürlich mit den bekannten *Coriolis- und Zentrifugalkräften* identisch. Aus den beiden gefundenen Lösungen für den ebenen Fall können wir sogleich eine solche für den dreidimensionalen Fall angeben, indem wir der eben gefundenen Rotation in der  $y_1, y_2$ -Ebene die früher angegebene gleichförmige Beschleunigung in der  $z$ -Richtung überlagern. Wir wollen sogleich zeigen, und zwar durch eine von den vorhergehenden Überlegungen unabhängige Betrachtung, daß dieses schraubenförmig bewegte Bezugssystem das einzige ist, in dem ein zeitlich konstantes Trägheitsfeld herrscht. Vorher wollen wir jedoch zum Zwecke späterer Anwendung die als Spezialfall im vorhergehenden enthaltene Tatsache anmerken, daß die Transformation (58) die *einzige* ist, welche das Linienelement  $ds^2 = dx^2 + dy^2$  in ein solches  $d\sigma^2 = g dt^2 + g_i dt dx^i + g_{ik} dx^i dx^k$  derart überführt, daß die Größen  $g, g_i$  und  $g_{ik}$  von der Zeit unabhängig sind.

Gehen wir jetzt vom Inertialsystem  $x, y, z$  durch

$$x = \varphi(x_1, x_2, x_3, t), \quad y = \chi(x_1, x_2, x_3, t), \quad z = \psi(x_1, x_2, x_3, t) \quad (61)$$

zu einem allgemeinen b. B. über, so wird das Linienelement

$$\begin{aligned} ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 &= (\varphi_0^2 + \chi_0^2 + \psi_0^2) dt^2 + 2(\varphi_0 \varphi_i + \chi_0 \chi_i \\ &+ \psi_0 \psi_i) dx^i dt + (\varphi_i \varphi_k + \chi_i \chi_k + \psi_i \psi_k) dx^i dx^k. \end{aligned} \quad (62)$$

Wir verlangen, daß das Linienelement  $d\sigma^2 = g_{ik} dx^i dx^k$  mit  $g_{ik} = \varphi_i \varphi_k + \chi_i \chi_k + \psi_i \psi_k$  im neuen System stationär sei, d. h. obwohl die Funktionen  $\varphi, \chi$  und  $\psi$  die Zeit  $t$  enthalten, soll in den Ausdrücken  $\varphi_i(t) \varphi_k(t) + \chi_i(t) \chi_k(t) + \psi_i(t) \psi_k(t)$  nicht vorkommen. Wir wollen zeigen, daß

es unter dieser Voraussetzung immer möglich ist, im b. B. rechtwinklige Cartesische Koordinaten einzuführen, daß man also das b. B. immer als ein irgendwie bewegtes Cartesisches System auffassen kann.

Da  $t$  in  $\varphi_i \varphi_k + \chi_i \chi_k + \psi_i \psi_k$  nicht mehr vorkommt, können wir  $t$  einen beliebigen speziellen Wert beilegen, etwa  $t$  gleich 1 setzen, ohne dadurch die Werte der  $g_{ik}$  irgendwie zu spezialisieren.

Wenn wir also im b. B. die Koordinatentransformation

$$y_1 = \varphi(x_1, x_2, x_3, 1), \quad y_2 = \chi(x_1, x_2, x_3, 1), \quad y_3 = \psi(x_1, x_2, x_3, 1) \quad (63)$$

vornehmen, die aus (61) dadurch hervorgeht, daß man hierin  $t = 1$  setzt, so erhält das Linienelement in den neuen Koordinaten  $y_1, y_2, y_3$  wegen  $dy_1 = \varphi_i dx^i$ ,  $dy_2 = \chi_i dx^i$ ,  $dy_3 = \psi_i dx^i$  die Gestalt

$$ds^2 = (\varphi_0^2 + \chi_0^2 + \psi_0^2) dt^2 + 2(\varphi_0 \varphi_i + \chi_0 \chi_i + \psi_0 \psi_i) \frac{\partial x^i}{\partial y^k} dy^k dt + (dy_1^2 + dy_2^2 + dy_3^2), \quad (64)$$

wobei sich die Funktionen  $\frac{\partial x^i}{\partial y^k}$  aus (63) berechnen. Da  $d\sigma^2$  in (64) die Gestalt  $d\sigma^2 = dy^2 + dy_2^2 + dy_3^2$  hat, ist somit das System der Koordinaten  $y_1, y_2, y_3$  ein rechtwinkliges Cartesisches System.

Wir können die Möglichkeit, das b. B. als bewegtes Cartesisches System aufzufassen, auch auf folgende Art aus dem stationären Charakter des Linienelements erschließen. Ist die Metrik im bewegten System zeitunabhängig, so heißt dies, daß sich die Winkel und Entfernungen zwischen den einzelnen Koordinatenlinien mit der Zeit nicht ändern. Das ganze Koordinatennetz muß sich daher im Laufe der Zeit wie ein starrer Körper bewegen. Nun kann man aber jede Bewegung eines starren Körpers durch die Bewegung eines in ihm festliegenden Cartesischen Bezugssystems charakterisieren, auf das man die Punkte des Körpers bezieht. Nach einem bekannten Satz der Kinematik kann man nun in jedem Zeitmoment die Bewegung in zwei Bestandteile zerlegen: 1. in die Bewegung des Koordinatenursprungs des körperfesten Systems, und 2. in eine Drehung dieses Koordinatensystems um eine Momentanachse. Es sei  $\mathbf{r} \equiv x, y, z$  der Radiusvektor im Ruhsystem,  $\mathbf{s} \equiv x_1, x_2, x_3$  der Radiusvektor im körperfesten System,  $\mathbf{a}$  sei der Radiusvektor vom Ursprung des Ruhsystems zu demjenigen im Körper. Es gilt dann  $\mathbf{r} = \mathbf{a} + \mathbf{s}$ , weiter ist  $\dot{\mathbf{r}} = \dot{\mathbf{a}} + \dot{\mathbf{s}}$ . Die totale Änderung  $\dot{\mathbf{s}}$  von  $\mathbf{s}$  kann man nun nach einer bekannten Formel von Euler zerlegen in  $\dot{\mathbf{s}} = \mathbf{v}_r + (\mathbf{w} \times \mathbf{s})$ , wobei  $\mathbf{v}_r$  die relative Änderung von  $\mathbf{s}$  in bezug auf das mitbewegte Bezugssystem ist und durch den Vektor



$\mathbf{v}_r \equiv \dot{x}_1, \dot{x}_2, \dot{x}_3$ <sup>1)</sup> gemessen wird.  $\mathbf{w}$  ist der momentane Drehvektor. Indem wir diese Formel noch einmal differenzieren und die totale Änderung der Relativgeschwindigkeit  $\dot{\mathbf{v}}_r$  wieder entsprechend der Eulerschen Formel durch  $\dot{\mathbf{v}}_r = \mathbf{b}_r + (\mathbf{w} \times \mathbf{v}_r)$  ersetzen, in der  $\mathbf{b}_r$  die Relativbeschleunigung bedeutet, erhalten wir endgültig die bekannte Beziehung

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_r + \ddot{\mathbf{a}} + (\dot{\mathbf{w}} \times \mathbf{s}) + \mathbf{w} \times (\mathbf{w} \times \mathbf{s}) + 2(\mathbf{w} \times \mathbf{v}_r). \quad (65)$$

Die im körperfixen System auftretende Scheinkraft, die der kräftefreien Bewegung  $\mathbf{b} = 0$  im Ruhssystem entspricht, ist somit

$$\mathbf{b}_r = -\ddot{\mathbf{a}} - (\dot{\mathbf{w}} \times \mathbf{s}) - \mathbf{w} \times (\mathbf{w} \times \mathbf{s}) - (\mathbf{w} \times \mathbf{v}_r). \quad (66)$$

Man erkennt hieraus sogleich, daß  $\dot{\mathbf{w}} = 0$ , also der Drehvektor  $\mathbf{w}$  zeitlich konstant sein muß, damit sich  $\mathbf{b}_r$  mit der Zeit nicht ändere. Da die Lage der Achsen des Körpersystems willkürlich ist, können wir die  $x_3$ -Achse in die Richtung des Drehvektors  $\mathbf{w}$  legen. Mit  $\mathbf{w} = \omega \mathbf{i}_3$  erhalten wir dann

$$\mathbf{b}_r = -\ddot{\mathbf{a}} + \mathbf{i}_1 (x_1 \omega^2 + 2 x_2 \omega) + \mathbf{i}_2 (x_2 \omega^2 - 2 x_1 \omega). \quad (67)$$

Würde nun  $\ddot{\mathbf{a}}$  eine Komponente senkrecht zu  $\mathbf{w}$  besitzen, so könnte  $\mathbf{b}_r$  nicht zeitlich konstant sein, da sich ja die auf  $\mathbf{w}$  senkrecht stehende  $x_1 x_2$ -Ebene mit der konstanten Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  dreht. Es ist daher  $\ddot{\mathbf{a}} = a \mathbf{i}_3$  und wir erhalten daher endgültig aus (67) die Komponenten der Scheinkräfte zu

$$\begin{aligned} S_1 = (b_r)_1 &= 2 x_2 \omega + x_1 \omega^2, & S_2 = (b_r)_2 &= -2 x_1 \omega + x_2 \omega^2, \\ S_3 = (b_r)_3 &= -a, \end{aligned} \quad (68)$$

welche natürlich mit den früheren Formeln (60) und (58) übereinstimmen. Die aufgestellte Behauptung über die beschleunigten Bezugssysteme, welche ein stationäres Trägheitsfeld besitzen, ist damit vollständig bewiesen.

*Prag, Institut für theoretische Physik der Deutschen Universität.*

<sup>1)</sup> Hier sind natürlich  $x_1, x_2, x_3$  rechtwinkelige kartesische Koordinaten.

## Untersuchungen an Gasentladungen mit einem Elektrolyt als Kathode.

Von **Werner Braunbek** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 26. Juli 1934.)

Es werden Glimmentladungen in Sauerstoff (+ Wasserdampf) von 2 bis 9 mm Hg untersucht, deren Kathode durch einen Elektrolyten gebildet wird. Als Elektrolyt wird Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen, Kalilauge und Natronlauge verwendet. Die (in bezug auf den Elektrodenabstand) *minimale* Brennspannung der Entladung, die mit großer Annäherung gleich dem normalen Kathodenfall ist, wird gemessen, und mit der unter sonst möglichst gleichen Verhältnissen bei Verwendung einer Platinkathode auftretenden Brennspannung verglichen. Der Unterschied ist verhältnismäßig gering, maximal 30 Volt. Die Brennspannung bei einem Elektrolyt als Kathode liegt teils etwas höher, teils etwas niedriger als bei Platin. Hierdurch ist gezeigt, daß für die Glimmentladung die metallische Natur der Kathode, d. h. das Vorhandensein „freier“ Elektronen, nicht wesentlich ist, daß vielmehr die für die Unterhaltung der Entladung notwendigen Elektronen ebenso gut auch aus einer Elektrolytoberfläche losgelöst werden können, soweit sie nicht aus dem Gase stammen. Die Möglichkeit einer genügend niedrigen Elektronenablösearbeit bei einem Elektrolyten wird diskutiert.

*I. Einleitung.* Es ist bekannt, daß eine Bogenentladung zwischen einem flüssigen Elektrolyten, etwa einer Salzlösung, und einer metallischen Elektrode dann und *nur* dann brennt, wenn der Elektrolyt *Anode* der Entladung ist. Dies wird nach der thermischen Bogentheorie so gedeutet, daß der Elektrolyt wegen seiner durch die Verdampfung begrenzten, verhältnismäßig niederen Temperatur zur thermischen Elektronenemission unfähig und daher nicht imstande ist, die Kathode einer Bogenentladung zu bilden.

Es ist nun die Frage von Interesse, wie die Verhältnisse bei einer *Glimmentladung* bei niederem Druck liegen, die zwischen einem flüssigen Elektrolyten und einer metallischen Elektrode brennt. Hier spielt zwar eine thermische Elektronenemission keine Rolle, aber man nimmt doch an, daß die zur Aufrechterhaltung der Entladung notwendigen Elektronen ebenfalls überwiegend aus der Kathode stammen, aus der sie durch den Aufprall der positiven Ionen losgelöst werden. Die sicher vorhandene Abhängigkeit der Brennspannung bzw. des normalen Kathodenfalls einer Glimmentladung vom Kathodenmaterial, sowie die bekannten Schattenversuche<sup>1)</sup> stützen diese Annahme. Einen besonders großen Einfluß auf die Brennspannung bzw. den normalen Kathodenfall sollte man *dann* erwarten, wenn statt einer

<sup>1)</sup> Siehe z. B. R. Seeliger, Einführung in die Physik der Gasentladungen. 2. Aufl., S. 410–412. Leipzig 1934.

metallischen Elektrode, die freie Elektronen mit verhältnismäßig niedriger Austrittsarbeit enthält, ein *Elektrolyt* als Kathode einer Glimmentladung dient. Die Messung der Brennspannung oder des normalen Kathodenfalls einer Glimmentladung, die einen Elektrolyt als Kathode hat, und vor allem die Untersuchung der Frage, ob die genannten Größen eine wesentliche *Erhöhung* erfahren gegenüber einer vergleichbaren Glimmentladung mit metallischer Kathode, ist also geeignet, neues Licht auf die in der Glimmentladung auftretenden Elementarprozesse der Elektronenerzeugung zu werfen.

Nun sind Glimmentladungen zwischen einer metallischen Elektrode und einem Elektrolyten schon früher, wenn auch recht selten, Gegenstand der Untersuchung gewesen, so z. B. in den Arbeiten von J. Gubkin<sup>1)</sup> und A. Makowetzky<sup>2)</sup>. Aus diesen Arbeiten läßt sich aber nichts über eine etwaige Erhöhung der Brennspannung entnehmen, da Gubkin die Brennspannung überhaupt nicht gemessen hat und die Messungen von Makowetzky, der vor allem die chemischen Wirkungen einer solchen Entladung untersuchte, keinen Vergleich zwischen der Brennspannung mit Elektrolytkathode und derjenigen mit metallischer Kathode erlauben, da die letztere nur bei heißer Kathode gemessen wurde, wo sie bekanntlich wesentlich tiefer liegt.

Es war daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, unter möglichst sauberen Bedingungen gute Vergleichsmessungen zu machen zwischen einer Entladung mit Elektrolytkathode und einer solchen mit metallischer Kathode, und dabei nach Möglichkeit auch *verschiedene* Elektrolyte zu untersuchen. Die Größe, die für den Vergleich beider Entladungen zweckmäßigerweise herangezogen wird, ist der *normale Kathodenfall*, in dem sich eine Abhängigkeit vom Kathodenmaterial äußern muß. Nun läßt sich die Messung des normalen Kathodenfalls, für die man auf Sondenmethoden angewiesen wäre, vollwertig ersetzen durch die Messung der *minimalen Brennspannung* der Entladung, d. h. derjenigen Brennspannung, die in bezug auf den veränderlichen Abstand planparalleler Elektroden ein — von der Stromstärke weitgehend unabhängiges — Minimum darstellt. Dieses Minimum wird bei einem Elektrodenabstand erreicht, bei dem die positive Säule auf die Länge Null zusammengeschrunpft ist, auch das positive Glimmlicht verschwunden ist, die Anode aber noch nicht in das Gebiet des negativen Glimmlichts eintaucht.

<sup>1)</sup> J. Gubkin, Wied. Ann. **32**, 114, 1887. — <sup>2)</sup> A. Makowetzky, ZS. f. Elektrochem. **17**, 217, 1911.

Auf die Möglichkeit, den normalen Kathodenfall durch die minimale Brennspannung zu messen, hat zuerst Güntherschulze<sup>1)</sup> hingewiesen. Durch eine sehr sorgfältige Untersuchung hat dann C. Jung<sup>2)</sup> gezeigt, daß die minimale Brennspannung zwar ein wenig vom Anodenmaterial abhängig ist, bei den meisten Anodenmetallen aber nur wenige Volt oberhalb des durch Sondenmessungen gewonnen normalen Kathodenfalls liegt.

II. *Vorversuche und Störeffekte.* Als Elektrolyt kam, um überhaupt niedrige Gesamtdrucke erreichen zu können nur ein solcher in Frage, der einen niedrigen Wasserdampfdruck hat. Am günstigsten ist hier mehr oder weniger konzentrierte *Schwefelsäure*. Weiterhin war auch mit starker *Kalilauge* und *Natronlauge* die Bedingung eines nicht zu hohen Wasserdampfdruckes zu erfüllen.

Ein niedriger Gesamtdruck des Gases mußte deswegen gewählt werden, weil sonst die Dicke des negativen Glimmlichts und des Hittorfschen Dunkelraumes, und damit der zur minimalen Brennspannung gehörige Elektrodenabstand zu gering geworden wäre. Während dies bei festen Elektroden nur eine gute Planparallelität und eine feine Einstellvorrichtung des Abstandes erfordert hätte, ist ein zu kleiner Elektrodenabstand unmöglich, sobald die eine Elektrode durch eine Flüssigkeitsoberfläche gebildet wird, da von einer gewissen Feldstärke ab die Flüssigkeit durch elektrostatische Kräfte an die Gegenelektrode herangezogen wird. Infolge dieser Erscheinung betrug der kleinste verwendbare Elektrodenabstand etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  mm, und entsprechend war der verwendbare Gesamtdruck — Bereich nach oben begrenzt (maximal etwa 10 mm Hg).

Als Füllgas war zunächst Luft in Aussicht genommen. Es ist jedoch zu bedenken, daß immer ein dem Wasserdampfdruck des betreffenden Elektrolyten entsprechender Wasserdampfgehalt anwesend ist, und daß insbesondere bei verschiedenen Gesamtdrucken auch die *Zusammensetzung* im Gasraum verschieden ist, von überwiegendem Vorhandensein von Luft (bei hohem Gesamtdruck) durch alle Mischungsverhältnisse hindurch bis zum reinen Wasserdampf (beim niedersten möglichen Gesamtdruck = dem Sättigungsdruck des Elektrolyten). Man mißt also bei Änderung des Gesamtdrucks hier niemals die reine *Druckabhängigkeit* irgendeiner Größe, da sich die Gaszusammensetzung zwangsläufig mitändert.

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. 30, 175, 1924. — <sup>2)</sup> C. Jung, Helv. Phys. Acta 4, 189, 1931.



In einer Reihe von Versuchen wurde nun der Vergleich einer Elektrolytkathode mit einer Metallkathode unter sonst gleichen Bedingungen durch einfache *Umpolung* der Entladungsstrecke durchzuführen versucht. Die Entladungsstrecke bestand aus einer Oberfläche von 80%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10 cm Durchmesser), und einer kreisrunden Pt-Elektrode von 27 mm Durchmesser in 12 mm Abstand<sup>1)</sup> von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Oberfläche. Der Schwefelsäure wurde der Strom durch eine seitlich eingetauchte Platinelektrode zugeführt. Der  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampfdruck der 80%igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist bei 20°C 0,3 mm Hg. Das übrige Füllgas war Luft. Gemessen wurde die Brennspannung in Abhängigkeit von der Stromstärke bei verschiedenen Drucken (1 mm Hg — 11 mm Hg), und zwar immer einmal mit der Schwefelsäure als Kathode, und dann umgepolt, mit dem Platin als Kathode. Die Brennspannung hatte, besonders bei höheren Drucken, eine merkliche Stromstärkeabhängigkeit im Sinn einer fallenden Charakteristik, da der Elektrodenabstand größer war, als der zur minimalen Brennspannung gehörige. Unterhalb einer gewissen Stromstärke (1 bis 3 mA) schlug die kontinuierliche Glimmentladung in eine intermittierende Form mit wesentlich höherer Brennspannung und so hoher Kippfrequenz um, daß sie äußerlich meist den Eindruck einer kontinuierlichen Entladung machte, und nur unter gewissen Bedingungen durch einen hohen, singenden Ton ihren intermittierenden Charakter verriet.

Bei den Messungen zeigte sich, daß beim Senken und Steigern der Stromstärke die Brennspannung eine beträchtliche Hysterese aufwies: und zwar war die Hysterese nur wenig ausgeprägt, wenn die Schwefelsäure, sehr stark dagegen, wenn das Platin als Kathode diente. Das Hauptergebnis aber bestand darin, daß die Brennspannung bei der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Kathode 60 Volt (bei 1 mm Hg) bis 130 Volt (bei 11 mm Hg) *höher* lag als unter sonst gleichen Umständen bei der Pt-Kathode. Es schien also die Vermutung, daß eine Glimmentladung mit Elektrolytkathode eine wesentlich höhere Brennspannung aufweisen müßte, bestätigt.

Nun zeigten die späteren, unter sauberen Bedingungen durchgeführten Versuche, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen der Vorversuche die beiden Brennspannungen (mit Elektrolyt oder Platin als Kathode) nur einen recht geringfügigen Unterschied aufweisen. Das Fehlergebnis der

<sup>1)</sup> Der Elektrodenabstand war bei diesen Vorversuchen *fest*, und bei allen Drucken derselbe. Die Brennspannung ist dabei natürlich *nicht* die minimale, sondern wesentlich höher, da die Entladung noch einen ausgedehnten positiven Rumpf besitzt. Ein *Vergleich* der Brennspannungen bei vertauschter Polung ist trotzdem möglich.

Vorversuche kann nur auf folgenden Umstand zurückzuführen sein, der tatsächlich eine Erklärung der Diskrepanz, wie auch der starken Hysterese bei den Vorversuchen liefert:

Eine Glimmentladung, deren eine Elektrode durch einen Elektrolyten gebildet wird, ist untrennbar verknüpft mit einer *elektrolytischen Zersetzung* dieses Elektrolyten. Und zwar ist die Grenzfläche Flüssigkeit—Gas, wenn sie Kathode der Glimmentladung ist, Anode für die elektrolytische Zersetzung und umgekehrt. An der Schwefelsäureoberfläche entwickelt sich also Sauerstoff, wenn sie Kathode, Wasserstoff, wenn sie Anode der Glimmentladung ist. Diese Gase entwickeln sich natürlich nicht in Blasenform, sondern völlig unsichtbar unmittelbar aus der Oberfläche, während das jeweils andere Gas sich in Blasenform an der in die Schwefelsäure eingetauchten Zuführungselektrode bildet. Wasserstoff und Sauerstoff vereinigen sich in der Entladung laufend zu Wasserdampf, welcher wieder von der Schwefelsäure aufgenommen wird. Es tritt daher auch bei längerdauernder Entladung keine dauernde Drucksteigerung im Gasraum ein, was durch direkte Beobachtung bestätigt werden konnte. Da aber Wasserstoff und Sauerstoff räumlich getrennt entstehen, wird im eigentlichen Entladungsraum überschüssiger Sauerstoff vorhanden sein, wenn die Schwefelsäure Kathode der Glimmentladung ist, überschüssiger Wasserstoff dagegen, wenn sie die Anode bildet. Die Entladung brennt daher in den beiden durch Umpolung erzielbaren Fällen gar nicht in derselben Gasatmosphäre; die Brennspannung ist, falls die Schwefelsäure Kathode ist, durch den Sauerstoff gegenüber Luft (etwas) erhöht, im anderen Fall durch den Wasserstoff (stark) erniedrigt. Die 60 bis 130 Volt Differenz brauchen nicht durch die verschiedenen Kathoden bedingt zu sein, sondern können ganz oder teilweise in der verschiedenen Gasatmosphäre ihre Ursache haben. Da die Zusammensetzung dieser Mischatmosphäre offensichtlich von der Stromstärke abhängt, ist hiermit auch die Stromstärke — Hysterese der Brennspannung erklärt, und es ist verständlich, daß bei der Elektrolytkathode, also Sauerstoffentwicklung an der Grenzfläche, wegen des geringeren Einflusses einer Sauerstoffbeimischung nur eine geringe Hysterese auftritt, bei der Platinkathode aber eine beträchtliche, weil hier an der Grenzfläche der viel wirksamere Wasserstoff entsteht. Mit dieser Deutung stimmt auch völlig überein, daß bei der Elektrolytkathode die Brennspannung nach einer stärkeren Entladung *höher* lag als zu Anfang, bei der Platinkathode aber *niedriger*, daß die Hysterese in den beiden Fällen also umgekehrtes Vorzeichen hatte.

Die hier angestellten Überlegungen zeigen, daß es prinzipiell unmöglich ist, einen sauberen Vergleich einer Metallkathode mit einer Elektrolytkathode durch einfaches Umpolen durchzuführen, daß vielmehr an eine vollkommene Versuchsanordnung folgende Anforderungen gestellt werden müssen:

1. Es sind *zwei getrennte* Entladungsstrecken zu benutzen, von denen die eine eine Platinkathode und eine Metallanode, die andere eine Elektrolytkathode und eine Metallanode besitzt. Die minimalen Brennspannungen dieser beiden Entladungsstrecken sind zu vergleichen.

2. Beide Entladungsstrecken müssen geometrisch möglichst kongruent sein.

3. Beide Anoden müssen aus demselben Metall bestehen, um auch eventuelle kleine Einflüsse des Anodenmaterials für den Vergleich auszuschalten.

4. Das Gas in beiden Entladungsstrecken muß gleichen Druck und gleiche chemische Zusammensetzung haben.

5. Die Erwärmungsverhältnisse müssen in beiden Entladungsstrecken möglichst gleich sein.

*III. Die endgültige Versuchsanordnung und die Meßmethode.* Beim Aufbau zweier getrennter Entladungsstrecken sind die Forderungen 2. und 3. leicht zu erfüllen. Bei Forderung 4. läßt sich gleicher Druck auch noch leicht erzielen, indem man die beiden Entladungsgefäße miteinander kommunizieren läßt. Dagegen ist es sehr schwierig, die Forderung auf gleiche chemische Zusammensetzung des Gases exakt zu erfüllen. Es ist dabei zu unterscheiden zwischen der Anfangszusammensetzung und den durch die Entladung bedingten Veränderungen. Bei der Anfangszusammensetzung ist nur darauf zu achten, daß in beiden Entladungsräumen derselbe Wasserdampfpartialdruck herrscht. Um hierfür nicht nur auf die vielleicht zu langsame Diffusion durch das Verbindungsrohr angewiesen zu sein, stellt man zweckmäßig auch in das Entladungsgefäß mit Platin-kathode eine Schale mit dem Elektrolyten, der im anderen Entladungsraum die Kathode bildet.

Von den durch die Entladung selbst bedingten Veränderungen der Gaszusammensetzung ist die wichtigste die, die durch die elektrolytisch entwickelten Gase entsteht. An der Elektrolytkathodenoberfläche bildet sich in erster Linie Sauerstoff. Um dessen Einwirkung unschädlich zu machen, bleibt nichts übrig, als von *vornherein* reinen Sauerstoff als Füllgas zu wählen. Der Wasserstoff, der sich an der Zuführungselektrode zum Elektrolyten entwickelt, muß dann selbstverständlich in einem besonderen



getrennten Raum aufgefangen werden, der mit dem Entladungsraum durch ein U-Rohr in Verbindung steht.

Da jetzt eine Verbrennung des Wasserstoffs in der Entladung nicht mehr stattfindet, ist ein Druckanstieg im Entladungsraum unvermeidlich. Er kann aber klein gehalten werden, einmal durch Verwendung eines genügend großen Volumens, und dann dadurch, daß die Entladung mit niedriger Stromstärke und nur so kurzzeitig eingeschaltet wird, als es die Ablesung der Instrumente erlaubt. Trotzdem auf die geschilderte Weise die Hauptursachen einer Änderung der Gaszusammensetzung beseitigt werden können, ist die Möglichkeit einer solchen Änderung keineswegs ganz ausgeschaltet. Es bleiben immer noch folgende Änderungsmöglichkeiten übrig:

1. Bei manchen Elektrolyten können bei der Elektrolyse außer  $O_2$  auch noch andere Gase entstehen, so z. B. bei  $H_2SO_4$  auch  $O_3$ .

2. Bei der Elektrolyse der verwendeten Elektrolyten ändert sich die anodische  $H_2O$ -Konzentration, und zwar *entsteht* bei der Entladung der  $OH^-$ -Ionen Wasser, während bei der Entladung der  $SO_4^{--}$ -Ionen Wasser *verbraucht* wird. Durch diesen Vorgang wird das Wasserdampfgleichgewicht in der einen oder anderen Richtung gestört. Außerdem wird durch die lokalen Konzentrationsänderungen des Elektrolyten sein  $H_2O$ -Dampfdruck etwas abgeändert.

3. Der im Gasraum stets vorhandene  $H_2O$ -Dampf dissoziiert unter der Einwirkung der Entladung zum Teil in  $H_2$  und  $O_2$ . Das hier sich einstellende Gleichgewicht wird in unmittelbare Nähe der Elektrolytoberfläche etwas anders ausfallen als in der anderen Entladungsstrecke zwischen den Metallelektroden.

4. Der  $H_2O$ -Dampfdruck kann in beiden Entladungen verschiedenen Temperatureinflüssen unterliegen, wobei auch an der Elektrolytkathode eine Art Kathodenzerstäubung eine Rolle spielen kann.

Damit sind wir schon bei der letzten Forderung, der der Temperaturgleichheit, angelangt. Sie läßt sich am besten annähern, indem durch Verwendung ganz kurzer (einige Sekunden!) und nicht zu stromstarker Entladungen die Temperaturerhöhung *überhaupt* möglichst klein gehalten wird. Diese Maßnahme bietet auch die einzige Möglichkeit, sämtliche unter 1. bis 4. genannten Gasänderungen vernachlässigbar klein zu halten. Eine Kontrolle ihrer Wirksamkeit liegt darin, daß bei mehreren aufeinanderfolgenden solchen Kurzentladungen dieselben Brennspannungen erhalten werden.



Die endgültige Versuchsanordnung, die unter Berücksichtigung aller Störungsmöglichkeiten entworfen wurde, ist in Fig. 1 schematisch<sup>1)</sup> dargestellt. Sie besteht aus den Entladungsgefäßen *A* und *B*, dem Stromzuführungsgefäß *C*, dem Zusatzvolumen *D*, dem Vorratsgefäß *E* und dem Manometer *M*. Die zylindrischen Gefäße *A*, *B* und *C* haben 75 mm Durchmesser. In *A* befindet sich die plattenförmige Kathode *a* von 65 mm Durchmesser. Sie besteht aus Messing, das galvanisch mit einer 15  $\mu$  starken Schicht von chemisch reinem Platin überzogen ist. Ihr gegenüber steht die Anode *b*

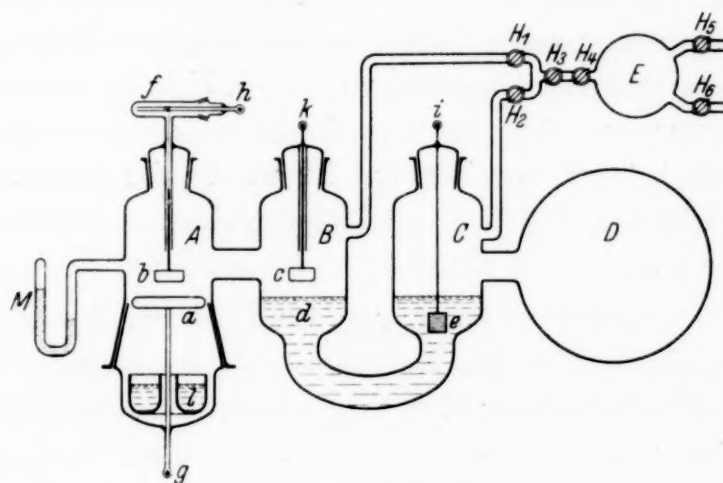


Fig. 1. Versuchsanordnung.

mit 28 mm Durchmesser, ebenfalls aus Messing, aber mit einem galvanischen Rhodiumüberzug<sup>2)</sup>. Im Gefäß *B* steht die Anode *c*, die völlig gleichartig mit *b* ist, dem Flüssigkeitsspiegel des Elektrolyten *d* gegenüber, dem der Strom im Gefäß *C* durch das eingetauchte Platinblech *e* zugeführt wird. Derselbe Elektrolyt wie bei *d* ist zur raschen Angleichung des Wasserdampfdrucks noch einmal in dem Gefäß *l* vorhanden. Die Hähne *H*<sub>1</sub> und *H*<sub>2</sub> gestatten die Räume *B* und *C* einzeln oder zusammen mit dem Vorratsgefäß *E* zu verbinden. Der Doppelhahn *H*<sub>3</sub>*H*<sub>4</sub> dient zum Einlassen kleiner Gasmengen. *H*<sub>5</sub> führt zur Vakuumpumpe, *H*<sub>6</sub> zur O<sub>2</sub>-Bombe.

Der Elektrodenabstand kann im Gefäß *A* verändert werden durch Heben und Senken der Anode, die an einem 0,1 mm Platindraht an der mittelst Schliff drehbaren Achse *f* hängt. In *B* wird der Elektrodenabstand verändert, indem mittelst kleiner Druckänderungen in *C* der Flüssigkeitsspiegel in *B* gehoben oder gesenkt wird.

<sup>1)</sup> Die räumliche Anordnung der einzelnen Teile war etwas anders als hier der Übersichtlichkeit halber gezeichnet. — <sup>2)</sup> Ein galvanischer Rhodiumüberzug ist einfacher und billiger herzustellen als ein galvanischer Platinüberzug.

Die Spannung wird entweder zwischen die Klemmen *g* und *h* (Platin-kathode) oder zwischen *i* und *k* (Elektrolytkathode) geschaltet. Als Stromquelle dient eine kleine 2000 Volt-Gleichstrommaschine mit regelbarem drahtgewickelter Vorschaltwiderstand. Die Stromstärke (3 bis 30 mA, meist jedoch zwischen 5 und 8 mA) wird mit einem Milliampere-meter gemessen (sie ist übrigens praktisch nicht von Einfluß auf die minimale Brennschpannung), die Spannung an der Entladung mit einem Präzisions-voltmeter mit 1 Volt Ablesegenauigkeit. Da bei Verwendung der Elektrolytkathode die Spannung zwischen *i* und *k* gemessen wird, muß von der gemessenen Spannung die Polarisationspannung des Elektrolyten (etwa 2 Volt) und der Ohmsche Spannungsabfall im U-Rohr abgezogen werden. Der letztere war nur bei 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , deren Leitfähigkeit bloß  $0,016 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  beträgt, von Belang. Er wurde hier gesondert bestimmt und erreichte Werte bis 7 Volt. Bei allen anderen verwendeten Elektrolyten blieb er unter 1 Volt und wurde vernachlässigt.

Vor den eigentlichen Messungen wurde durch besondere Versuche nachgewiesen, daß sowohl bei der Platin-, als bei der Elektrolytkathode, die *minimale* Brennschpannung in dem gewählten Stromstärkebereich praktisch unabhängig von der Stromstärke ist. Bei allen Drucken, bei denen gemessen wurde, war ja auch die Kathodenfläche nur zu einem (meist kleinen) Bruchteil mit negativem Glimmlicht bedeckt, so daß sicher immer ein *normaler* Kathodenfall herrschte. Bei größerem als dem zur minimalen Brennschpannung gehörigen Elektrodenabstand war die Stromspannungscharakteristik fallend, und zwar um so stärker, je größer der Elektrodenabstand gewählt wurde.

Wurde bei konstanter Stromstärke die Brennschpannung in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand gemessen, so ergaben sich sowohl bei Platin-, als bei Elektrolytkathode Kurven, die in ihrer Art völlig den von Güntherschulze<sup>1)</sup> und Jung<sup>2)</sup> veröffentlichten glichen. Die minimale Brennschpannung konnte nun *entweder* aus einer solchen, punktwiese erhaltenen, Kurve entnommen werden. Oder aber konnte sie auch *direkt* gemessen werden, indem unter ständiger Beobachtung des Voltmeters der Elektrodenabstand *kontinuierlich* verändert wurde. Nachdem durch einige Versuche festgestellt war, daß beide Methoden dasselbe Ergebnis liefern, wurde die Mehrzahl der Ergebnisse nach der (einfacheren) zweiten Methode gewonnen.

Die kontinuierliche Änderung des Elektrodenabstandes wurde bei der Entladungsstrecke mit Platinkathode einfach durch langsames Durch-

---

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze, l. c. — <sup>2)</sup> C. Jung, l. c.

drehen der Achse  $f$  erzielt. Bei der Elektrolytentladungsstrecke wurde es so gemacht, daß durch Öffnen eines kleinen Spaltes des Hahns  $H_2$  bei geschlossenem  $H_1$  und geöffneten  $H_3$  und  $H_4$  aus dem Vorratsgefäß langsam Gas nach  $C$  hereingelassen wurde, was eine langsame Hebung des Flüssigkeitsspiegels in  $B$  bewirkte. Der zunächst fallende Voltmeterzeiger wurde so lange beobachtet, bis er gerade wieder zu steigen anfang. Bei einiger Übung konnte dann der Hahn  $H_2$  meist noch genügend rasch geschlossen werden, um ein Ansteigen des Flüssigkeitsspiegels bis zur Berührung der Anode zu vermeiden. Nur bei den kleinsten Elektrodenabständen (höchste verwendete Gasdrucke) gelang dies nicht. In diesem Fall mußte dann die Anode vor der nächsten Messung herausgenommen und gereinigt, sowie der Apparat neu ausgepumpt und mit Sauerstoff gefüllt werden.

IV. *Ergebnisse und Folgerungen.* Messungen der minimalen Brennspannung wurden mit folgenden verschiedenen Elektrolyten ausgeführt.

Tabelle 1.

Elektrolyt	H <sub>2</sub> O-Dampfdruck bei 20° C
44%ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,5 mm Hg <sup>1)</sup>
70%ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,3 mm Hg <sup>1)</sup>
100%ige H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2)</sup>	0 mm Hg; merklicher SO <sub>3</sub> -Dampfdruck
31%ige NaOH	8,4 mm Hg <sup>3)</sup>
31%ige KOH	etwa 8,9 mm Hg <sup>4)</sup>
47%ige KOH	etwa 2,5 mm Hg <sup>4)</sup>

Bei allen Messungen lag die Temperatur zwischen 19 und 21° C, so daß die 20°-Dampfdruckwerte weitgehend die wirklich vorhandenen Wasserdampfdrucke angeben.

Das Aussehen der Entladung war in allen Fällen merklich dasselbe, ob diese mit Platinkathode oder mit Elektrolytkathode brannte. Ein kleiner Unterschied zeigte sich höchstens darin, daß die Form der mit negativem Glimmlicht bedeckten Kathodenfläche auf der Platinkathode

<sup>1)</sup> G. Sorel, ZS. f. angew. Chem. 1889, S. 272. — <sup>2)</sup> Hier wurde chemisch reines Schwefelsäure-Monohydrat von Kahlbaum verwendet. Da die Schwefelsäure mit konstantem Siedepunkt bekanntlich nicht die 100%ige, sondern die 98,5%ige ist, gibt 100%ige Säure SO<sub>3</sub> ab. Der Dampfdruck ist nicht gemessen, dürfte aber bei 20° C zwischen  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{100}$  mm Hg liegen. — <sup>3)</sup> A. Stock u. P. Seelig, Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 678, 1919. — <sup>4)</sup> Für KOH-Lösungen liegen keine Dampfdruckmessungen bei 20° C vor. Die angegebenen Werte sind die niedrigsten Drucke, die sich bei langem Pumpen erreichen ließen, und dürften ziemlich genau die Dampfdrucke darstellen.



infolge unvollkommener Isotropie der Oberfläche meist oval oder sonst unregelmäßig war, auf der Elektrolytkathode aber stets streng kreisrund.

Unter den Entladungen mit *verschiedenen* Elektrolyten trat nur die mit 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gegenüber den anderen hervor. Bei ihr war das negative Glimmlicht blau und neigte zum Flackern, während es bei allen übrigen Elektrolyten eine rosaviolette Färbung hatte und völlig ruhig brannte. Der Unterschied rührt zweifellos von der Anwesenheit von  $\text{SO}_3$ -Dampf im Fall der 100%igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  her. Der  $\text{SO}_3$ -Dampf tat sich auch dadurch kund, daß bei Füllung des Apparates mit 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach wenigen Stunden freiliegende Fettreste an den Hähnen verkohlt, die blanken Messing- und Kupferteile der Elektrodenzuführungen schwarzbraun angelaufen waren und die dem Gasraum zugekehrte Hg-Oberfläche des Manometers sich mit einem grauen Häutchen bedeckte. Eine weitere Besonderheit der 100%igen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  war, daß sich bei ihr an dem eingetauchten Platinblech auch bei Strömen bis 30 mA kein Wasserstoff entwickelte. Dieser wurde offenbar im Entstehen von dem leicht abspaltbaren  $\text{SO}_3$ -Anteil der Säure gebunden.

In Tabelle 2 sind nun die Ergebnisse der Messung der minimalen Brennspannung zusammengestellt, und zwar in der zeitlichen Reihenfolge, in der sie ausgeführt wurden. Die vierte Spalte enthält die im Gasraum vorhandenen Bestandteile, wobei der jeweils überwiegende fett gedruckt ist. In der letzten Spalte ist der Unterschied der minimalen Brennspannungen mit Platinkathode und mit Elektrolytkathode eingetragen.

Aus der Tabelle läßt sich zunächst über die Reproduzierbarkeit der Messungen folgendes ersehen: Wird innerhalb kürzerer Zeiten bei derselben Elektrolytfüllung eine Messung mit nahezu demselben Druck wiederholt, nachdem zwischendurch Messungen mit anderen Drucken gemacht wurden, so ist die Reproduzierbarkeit der Brennspannungen recht gut. Z. B. geben die Messungen 8 und 11 die Spannungen 401 und 399 am Platin, 371 und 373 am Elektrolyten, die Messungen 12 und 16 370 und 370 am Platin, 381 und 382 am Elektrolyten.

Werden dagegen Messungen mit demselben Druck nach längerer Zeit wiederholt, nachdem dazwischen ganze Meßreihen mit anderen Elektrolyten durchgeführt wurden, so ist die Reproduzierbarkeit der Brennspannungen mit Platinkathode zum Teil weniger gut, während sie bei der Elektrolytkathode immer noch recht befriedigend ist. Die beiden Meßgruppen 8 bis 11 und 17, 18 mit 47%iger KOH-Lösung geben sowohl am Platin wie am Elektrolyt gut reproduzierte Werte, z. B. 9 und 18 die Spannungen 356 und 354 am Platin, 328 und 328 am Elektrolyt. Die drei Meßgruppen 5, 6,



Tabelle 2.

Nr.	Elektrolyt	Gesamt- druck mm Hg	Gas- zusammen- setzung	Minimale Breunnspannung		Unter- schied J
				Platin- kathode Volt	Elektrolyt- kathode Volt	
1	100 %ige $H_2SO_4$	1,8	$O_2, SO_3$	395	373	— 22
2		4,2	$O_2, SO_3$	379	367	— 12
3		6,2	$O_2, SO_3$	—	366	—
4		9,1	$O_2, SO_3$	386	364	— 22
5	70 %ige $H_2SO_4$	2,4	$O_2, H_2O$	(383)	378	(— 5)
6		9,3	$O_2, H_2O$	360	373	+ 13
7	31 %ige NaOH	8,4	$H_2O$	400	399	— 1
8	47 %ige KOH	2,5	$H_2O$	401	371	— 30
9		8,2	$O_2, H_2O$	356	328	— 28
10		4,0	$O_2, H_2O$	363	349	— 14
11		2,6	$H_2O$	399	373	— 26
12	70 %ige $H_2SO_4$	2,4	$O_2, H_2O$	370	381	+ 11
13		3,7	$O_2, H_2O$	368	—	—
14		5,3	$O_2, H_2O$	368	382	+ 14
15		8,5	$O_2, H_2O$	364	376	+ 12
16		2,3	$O_2, H_2O$	370	382	+ 12
17	47 %ige KOH	2,8	$H_2O, O_2$	393	368	— 25
18		8,5	$O_2, H_2O$	354	328	— 26
19	31 %ige KOH	8,9	$H_2O$	393	398	+ 5
20	43 %ige $H_2SO_4$	8,6	$H_2O$	398	426	+ 28
21	70 %ige $H_2SO_4$	1,7	$O_2, H_2O$	360	383	+ 23
22		3,1	$O_2, H_2O$	362	379	+ 17
23		6,5	$O_2, H_2O$	362	378	+ 16

12 bis 16 und 21 bis 23 mit 70%iger  $H_2SO_4$  geben am Elektrolyt noch brauchbar übereinstimmende Werte, z. B. die Messungen 5, 12 und Mittel aus 21 und 22 die Spannungen 378, 381 und 381. Am Platin jedoch geben sie bei *niedерem* Gesamtdruck beträchtliche Unterschiede, die drei genannten Messungen z. B. 383, 370 und 361, während bei höheren Drucken die Streuung geringer ist, bei den Messungen 6, 15 und 23 z. B. die zu einigermaßen vergleichbaren Drucken gehören, 360, 364 und 362.

Die stärkere Streuung der mit Platinkathode erhaltenen Brennspannungen ist verständlich, wenn man die außerordentliche Empfindlichkeit von Metallkathoden gegen Gasbeladungen usw. bedenkt, die in den verschiedenen Fällen verschieden gewesen sein können, während die Elektrolytkathoden wegen ihrer dauernden Selbsterneuerung durch Verdampfen und Konvektion viel eher die Gewähr für eine wohldefinierte Oberflächen-

beschaffenheit bieten. Der besonders hohe Wert der Messung 5 an Platin ist sicher so zu erklären, daß bei dieser *ersten* Messung nach der Meßreihe mit 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an den Gefäßwänden und wahrscheinlich auch auf der Platinkathode selbst noch Spuren von adsorbiertem  $\text{SO}_3$  vorhanden waren.

Die Abhängigkeit der minimalen Brennspeannung vom Druck, und damit von der Gaszusammensetzung, die sich ja mit dem Druck ändert, ist bei den verschiedenen Elektrolyten verschieden, und zwar nicht nur bei der Elektrolytkathode, sondern merkwürdigerweise auch an der Platin-kathode. Erst bei den höheren Drucken (Überwiegen von  $\text{O}_2$  im Gas) konvergieren die Messungen am Platin gegen einen gemeinsamen Wert.

Da aber speziell zwischen 70%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 47%iger KOH ein paarmal abgewechselt wurde, und, wie oben gezeigt, die Meßwerte dabei im wesentlichen reproduziert werden konnten, ist an dem verschiedenen Verlauf der Brennspeannung bei diesen beiden Elektrolyten nicht zu zweifeln.

Im einzelnen liegen die Verhältnisse so:

Am *Platin* geht die minimale Brennspeannung bei Füllung mit 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit steigendem Druck von 395 zuerst fallend über 379 wieder auf 386 herauf. Bei 70%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  variiert die Brennspeannung nur wenig, bei Meßreihe 12 bis 16 zwischen 364 und 370, bei Meßreihe 21 bis 23 zwischen 360 und 362, dem sich auch die Messung 6 mit 360 anschließt. Bei 47%iger KOH endlich ist ein starker Abfall mit steigendem Druck vorhanden, von 401 bei 2,5 mm bis auf 354 bei 8,5 mm.

An der *Elektrolytkathode* ist der Verlauf ähnlich. Bei 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Abfall von 373 auf 364, bei 70%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur ein sehr geringer Abfall von 378 bis 383 bei den niedersten Drucken bis auf 373 bis 376 bei den höchsten. Bei 47%iger KOH wieder ein starker Abfall von 371 bei 2,5 mm bis auf 328 bei 8,2 und 8,5 mm.

Sämtliche Messungen in mehr oder weniger reinem Wasserdampf (Messungen 7, 8, 11, 19 und 20) liefern unabhängig vom Elektrolyten mit Platinkathode nahezu dieselbe minimale Brennspeannung von etwa 400 Volt<sup>1)</sup>. Ebenso liefern die Messungen mit Platinkathode in einem Gasgemisch, das überwiegend aus Sauerstoff besteht, aber kein  $\text{SO}_3$  enthält (Messungen 6, 9, 14, 15, 18 und 23) Werte für die minimale Brennspeannung, die zwischen 354 und 368 Volt streuen<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze, (l.c.) gibt demgegenüber für den normalen Kathodenfall von Pt in Wasserdampf den höheren Wert von 430 Volt an.  
— <sup>2)</sup> Bisher haben in reinem (trockenem!)  $\text{O}_2$  an Pt erhalten: J. W. Capstick [Proc. Roy. Soc. London (A) **63**, 356, 1898] 369 Volt, G. Bode (Phys. ZS. **6**, 618, 1905) 370 Volt, L. Vegard (Phil. Mag. **18**, 465, 1909) 364 Volt.

Das wichtigste Ergebnis ist die Größe und der Verlauf des Unterschiedes  $\Delta$  zwischen der minimalen Brennspannung an der Elektrolytkathode und der unter gleichen Umständen an der Platinkathode gemessenen. Dieser Unterschied ist durchweg ziemlich klein, teils positiv, teils negativ, in keinem Fall absolut genommen größer als 30 Volt.

Wie das  $\Delta$  vom Elektrolyten abhängt, ist in Tabelle 3 noch einmal besonders zusammengestellt, wo unter  $\bar{\Delta}$  immer der Mittelwert der bei verschiedenen Drucken gemessenen  $\Delta$ -Werte eingesetzt ist.

Tabelle 3.

Elektrolyt	$\bar{\Delta}$ (Volt)
43 %ige $\text{H}_2\text{SO}_4$	+ 28
70 %ige $\text{H}_2\text{SO}_4$	+ 15
100 %ige $\text{H}_2\text{SO}_4$	— 19
31 %ige $\text{KOH}$	+ 5
47 %ige $\text{KOH}$	— 25
31 %ige $\text{NaOH}$	— 1

Aus Tabelle 3 sind folgende Regelmäßigkeiten ersichtlich:

1. In beiden Fällen, in denen bei mehreren Konzentrationen gemessen wurde, sinkt  $\bar{\Delta}$  mit steigender Konzentration. Die konzentrierteren Elektrolyten haben also einen niedrigeren Kathodenfall als die weniger konzentrierten.

2.  $\text{KOH}$  und  $\text{NaOH}$  verhalten sich bei gleicher Konzentration merklich gleich<sup>1)</sup>.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dagegen hat bei gleicher Konzentration ein wesentlich höheres  $\bar{\Delta}$ , also höheren Kathodenfall.

Für die Diskussion der erhaltenen Ergebnisse ist es zweckmäßig, sich zunächst der bekannten Gesetzmäßigkeiten des normalen Kathodenfalls an *Metallkathoden* zu erinnern, soweit sie den Zusammenhang mit dem Kathodenmaterial betreffen. Unter verschiedenen Versuchen, einen solchen Zusammenhang zu finden, war der von Güntherschulze<sup>2)</sup> der erfolgreichste, der die *Elektronenaustrittsarbeit* des Kathodenmaterials als wesentliche Größe herausstellte, und mit der Höhe des normalen Kathodenfalls in Zusammenhang brachte. Er fand zwischen beiden Größen näherungsweise Proportionalität, solange die Entladung jeweils im selben Gas stattfindet. Unter Zugrundelegung der Annahme, daß die Elektronen aus der Kathode durch den Aufprall positiver Gasionen ausgelöst werden, ist es ja auch plausibel, daß deren Beschleunigungsspannung, eben der Kathodenfall, mit steigender Austrittsarbeit wachsen muß.

<sup>1)</sup> Der Wert + 5 Volt für  $\bar{\Delta}$  bei 31%iger  $\text{KOH}$  dürfte etwas zu hoch sein, da der Wert 393 Volt an Platin bei Messung 19 gegenüber allen anderen Werten an Pt in  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf nach unten herausfällt, daher wahrscheinlich zu niedrig ist. — <sup>2)</sup> A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. 24, 52, 1924.

Wendet man diese Überlegung auf eine Elektrolytkathode an, so wird man gefühlsmäßig zunächst unbedingt einen viel höheren Kathodenfall erwarten als selbst bei Platin, das mit 4 bis 6,5 Volt<sup>1)</sup> eine der höchsten Austrittsarbeiten aller Metalle aufweist. Denn der Elektrolyt enthält ja im Gegensatz zu den Metallen keine freien Elektronen, und die Ablösearbeit eines Elektrons aus einem nichtmetallischen Atom oder Molekül ist, wie man weiß, wesentlich höher als 6,5 Volt. So beträgt z. B. die Ionisierungsspannung des freien  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls 13,2 Volt, und selbst wenn bei der Abtrennung eines Elektrons aus flüssigem Wasser durch Einwirkung der Nachbarmoleküle dieser Wert ein wenig herabgesetzt sein sollte, würde man doch nach der Regel von Güntherschulze den normalen Kathodenfall des reinen Wassers auf fast das Doppelte von dem des Platins, d. h. in  $\text{O}_2$  auf 600 bis 700 Volt schätzen.

Die experimentell sicher erwiesene Tatsache, daß bei den untersuchten Elektrolyten ein Kathodenfall auftritt, der sich von dem des Platins nicht sehr unterscheidet, läßt daher nur die beiden Möglichkeiten offen, daß entweder die Regel von Güntherschulze bei Elektrolytkathoden nicht im entferntesten mehr stimmt, oder aber daß in den untersuchten Elektrolyten Bestandteile vorhanden sind, die eine genügend niedere Elektronenabtrennungsarbeit haben.

Ein Grund für die erste Möglichkeit wäre schwer einzusehen, wenn man überhaupt an der Annahme festhält, daß der Stoß positiver Gasionen auf die Kathode die wesentliche Quelle neuer Elektronen ist, und nicht die Stoßionisierung der positiven Gasionen im Gas.

Die zweite Möglichkeit dagegen scheint mir tatsächlich die Lösung der Frage darzustellen. Die Elektrolyten, die die Kathode bilden, bestehen aus:

1.  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen,
2. undissoziierten anderen Molekülen,
3. Kationen,
4. Anionen,

wobei in manchen Fällen die Bestandteile 1. (z. B. bei 100%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) oder 2. (bei vollständiger Dissoziation) auch fehlen können. Die Bestandteile 1. bis 3. haben zweifellos für die gesuchte Erklärung viel zu hohe Ablösungsarbeiten. Die Anionen dagegen sollten ganz allgemein — als *negativ* geladene Gebilde — *niedrigere* Elektronenablösarbeiten haben als *neutrale* oder gar *positive* Teilchen. Sie müßten also für die Möglichkeit verantwortlich sein,

---

<sup>1)</sup> Die Angaben schwanken zwischen 4 und 6,5 Volt. Die niedrigeren Werte sind photoelektrisch, die höheren glühelektrisch erhalten.



daß ein Elektrolyt überhaupt die Kathode einer Glimmentladung mit verhältnismäßig niederem Kathodenfall bilden kann.

Betrachten wir speziell das Anion der KOH- und NaOH-Lösungen, das  $\text{OH}^-$ -Ion, so ist von diesem Teilchen bekannt, daß es eine außerordentliche Ähnlichkeit mit dem  $\text{F}^-$ -Ion besitzt, indem das tief eingelagerte Proton mit dem O-Kern zusammen nahezu dasselbe Coulombfeld ergibt wie beim F-Kern, in welchem in beiden Fällen 2 K- und 7 L-Elektronen kreisen. Die Elektronenablösearbeit<sup>1)</sup> des  $\text{OH}^-$ -Ions dürfte also wohl nicht sehr verschieden sein von der des  $\text{F}^-$ -Ions, der Elektronenaffinität des Fluor, welche rund 4 Volt beträgt. Dies gilt allerdings für das freie  $\text{OH}^-$ -Ion. In Lösung wird durch den Einfluß der Nachbarn die Ablösearbeit etwas verändert sein, aber man sieht schon, daß — im Sinne der Regel von Güntherschulze — genügend niedere Elektronenablösearbeiten der Anionen eines Elektrolyten durchaus möglich, ja sogar recht wahrscheinlich sind.

Quantitativ liegen die Verhältnisse an einer Elektrolytkathode nun natürlich recht kompliziert, indem nur ein *Teil* der Atomgebilde — nämlich gerade die Anionen — die niedere Ablösearbeit haben. Der normale Kathodenfall eines Elektrolyten wird deswegen höher liegen, als es der Elektronenablösearbeit der Anionen *allein* entspräche. Es ist dann eine Konzentrationsabhängigkeit zu erwarten im Sinne fallenden Kathodenfalls mit zunehmender Anionenkonzentration, d. h. bei den sehr weitgehend dissoziierten starken Elektrolyten zunehmender Gesamtkonzentration, also gerade in dem Sinne, wie sie experimentell beobachtet wird.

Auch das gleiche Verhalten gleich konzentrierter KOH- und NaOH-Lösungen ist verständlich, da das Anion  $\text{OH}^-$  beiden gemeinsam ist.

#### V. Zusammenfassung.

1. Glimmentladungen mit einem Elektrolyten als Kathode ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , KOH- und NaOH-Lösungen verschiedener Konzentration) werden in Sauerstoff mit dem entsprechenden Wasserdampfgehalt (2 bis 9 mg Hg Gesamtdruck) untersucht.

2. Der normale Kathodenfall wird in der Form der minimalen Brennspannung der Entladungen gemessen, und sein Wert an Elektrolytkathoden mit dem an einer Platinkathode verglichen.

<sup>1)</sup> „Ionisierungsspannung“ kann man hier nicht gut sagen, da die Wirkung einer solchen „Ionisierung“ die Verwandlung eines  $\text{OH}^-$ -Ions in eine neutrale OH-Gruppe ist.

3. Es wird gezeigt, daß sich dieser Vergleich nicht durch einfaches Umpolen durchführen läßt, da dann wegen der elektrolytischen Gasentwicklung die beiden Entladungen in verschiedenen Gasatmosphären brennen würden.

4. Ein Apparat wird entworfen, der den Vergleich beider Kathoden unter möglichst gleichen Bedingungen gestattet.

5. Die mit diesem Apparat erzielten Ergebnisse zeigen, daß der normale Kathodenfall an den verwendeten Elektrolyten von dem an Platin nur wenig, maximal um 30 Volt, abweicht, und zwar teils nach oben, teils nach unten.

6. An KOH- und NaOH-Lösungen gleicher Konzentration ist der normale Kathodenfall merklich gleich, an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas höher.

7. Der normale Kathodenfall an den untersuchten Elektrolyten sinkt mit steigender Konzentration.

8. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß es die Anionen im Elektrolyten sind, die durch ihre niedere Elektronenablösearbeit eine Glimmentladung mit Elektrolytkathode mit so niederem Kathodenfall ermöglichen.

9. Die Elektronenaustrittsarbeit dieser Anionen wird diskutiert, und es wird am Fall des  $\text{OH}^-$  plausibel gemacht, daß sie tatsächlich von der Größe der Austrittsarbeit von freien Elektronen aus Metallen sein kann.

Der William G. Kerckhoff-Stiftung, die Mittel für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung stellte, sei hierfür auch an dieser Stelle bestens gedankt.

*Nachtrag bei der Korrektur.* Durch Zufall bin ich inzwischen noch auf einige weitere Arbeiten aufmerksam geworden, die sich mit Gasentladungen mit Elektrolyt-Elektroden befassen. Dies ist einerseits eine Gruppe von Arbeiten von Haber, Klemenc und Hohn<sup>1)</sup>, die sich ausschließlich mit der chemischen Seite des Problems beschäftigten und nur der Vollständigkeit halber hier erwähnt sein mögen. Andererseits aber eine Arbeit von Güntherschulze<sup>2)</sup>, welche, wie die vorliegende Arbeit, die Messung des normalen Kathodenfalls an Elektrolytkathoden zum Ziel hatte.

Die Ergebnisse von Güntherschulze, die sich allerdings auf Wasserdampf bei 0° C beziehen, stimmen mit meinen Ergebnissen nur zum Teil überein, so z. B. für 43 %ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Der Verlauf mit der Konzentration

---

<sup>1)</sup> F. Haber u. A. Klemenc, ZS. f. Elektrochem. **20**, 485, 1914; A. Klemenc, ZS. f. phys. Chem. **130**, 378, 1927; A. Klemenc u. H. Hohn, ebenda (A) **154**, 385, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 742, 1931; ZS. f. phys. Chem. (A) **166**, 343, 1933. — <sup>2)</sup> A. Güntherschulze, ZS. f. Elektrochem. **30**, 289, 1924.

bei konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist bei Güntherschulze wesentlich anders als bei mir. Dazu ist zu bemerken, daß Güntherschulze bei seinen Messungen im Entladungsraum nebeneinander eine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Oberfläche und eine  $\text{H}_2\text{O}$ -Oberfläche hatte, daß also die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit dem Dampfraum ganz und gar nicht im Gleichgewicht war, und daß die starke Wasserdampfströmung vom  $\text{H}_2\text{O}$  zur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und die damit notwendig verknüpfte fortlaufende Verdünnung der obersten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Schichten ziemlich unübersichtliche Verhältnisse schafft.

Das von Güntherschulze erhaltene Ergebnis, daß einige ganz verschiedene Elektrolyte merklich *denselben* Kathodenfall von etwa 423 Volt haben, ist zunächst auffallend. Es deckt sich jedoch nicht mit meinen Ergebnissen an NaOH- und KOH-Lösungen.

Abgesehen davon kann ich der von Güntherschulze daraus gezogenen Folgerung, daß es sich hier um den Kathodenfall des reinen Wassers handle und daß sich daraus für das  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül eine Elektronenablösearbeit von rund 4 Volt ergebe, *nicht* beitreten. Denn die Elektronenablösearbeit des  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküls ist, wie schon früher angegeben, 13,2 Volt<sup>1)</sup>, oder jedenfalls nicht weit davon entfernt. Es scheint auch nach allen sonstigen Erfahrungen über Ablösearbeiten ganz ausgeschlossen, daß — außer einigen Metallatomen — irgendein *neutrales* Atom oder Molekül eine so niedere Elektronenablösearbeit haben sollte.

*Stuttgart*, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

---

<sup>1)</sup> Siehe C. A. Mackay, Phys. Rev. **24**, 319, 1924; ferner H. A. Barton u. J. H. Bartlett, Phys. Rev. **31**, 822, 1928.

(Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.)

## Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen<sup>1)</sup>.

### VIII. Das Thalliumspektrum zwischen 2500 und 1400 Å aus der Anregung der $(6s)^2$ -Schale (Tl I<sup>b</sup>).

Von H. Beutler und W. Demeter in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934.)

Auf dem Kontinuum und dem nach Ultraviolett anschließenden Viellinienspektrum des  $H_2$  werden zwischen 2210 und 1400 Å Absorptionslinien des Thalliumdampfes beobachtet, die nicht dem Tl-Bogenspektrum angehören. Sie werden gedeutet als Übergänge eines Elektrons der  $(6s)^2$ -Schale bei ruhendem Valenzelektron  $6p$ . Die Linien werden sämtlich dem Multiplett  $(6s)^2 6p \ ^2P_{1/2}^0 \rightarrow 6s (6p)^2 \ ^{4,2}P$  und  $^2D$  zugeordnet, sie gehören dem „Tl I<sup>b</sup>“-Spektrum an. Nach der Röntgennomenklatur liegt ein  $P_1$ -Absorptionsspektrum vor. Einige von Filippov und Prokofjew und von Kwater, Kremenewsky und Filippov aufgefundene Tl-Absorptionslinien treten auch bei uns auf, eine dort angegebene Linie wird als Übergang  $(6s)^2 6p \ ^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6s (6p)^2 \ ^4P_{3/2}$  gedeutet, während von weiteren dort genannten Linien bei 2200 bis 2100 Å lediglich noch eine in dem theoretisch ableitbaren Termschema Platz findet. — Die Terme des Tl I<sup>b</sup> stimmen gut mit denen des benachbarten Pb I-Spektrums überein. Der  $^2D_{3/2}$ -Term über der Tl I-Seriengrenze ist sehr diffus, die  $^{4,2}P_{1/2, 3/2}$ -Terme sind mäßig scharf.

Im Emissionsspektrum des Thalliums sind seit langem<sup>2)</sup> Linien bekannt, die nicht in das Termschema Tl I einzuordnen sind. Ruark<sup>3)</sup> hat die Linien 2210,73 und 2671,10 Å dem neutralen Tl-Atom zugeschrieben, weil ihre Anregungsspannung unterhalb der normalen Ionisierungsspannung des Tl I liegt. Aus allgemeinen Gesichtspunkten ist zu erwarten, daß in der Gegend der Seriengrenze des Tl I schon Terme auftreten, welche aus der Anregung eines  $6s$ -Elektrons der Tl-Atomhülle  $(5d)^{10} (6s)^2 6p$  entstehen, wenn das Valenzelektron  $6p$  seinen Platz beibehält. Es wurden Versuche eingeleitet, das Absorptionsspektrum aus der Anregung eines solchen  $6s$ -Elektrons zu erhalten, das analog zu früheren Spektren als Tl I<sup>b</sup> zu bezeichnen wäre.

Während des Ganges dieser Untersuchungen erschienen Beobachtungen von Filippov und Prokofjew<sup>4)</sup> an der anomalen Dispersion des Tl-

<sup>1)</sup> Vgl. die früheren Arbeiten dieser Reihe in der ZS. f. Phys. **86**, **87** und **88** (1933 und 1934). — <sup>2)</sup> H. Kayser u. C. Runge, Ann. d. Phys. **48**, 126, 1893. —

<sup>3)</sup> A. E. Ruark, Journ. Opt. Soc. **11**, 199, 1925. — <sup>4)</sup> A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933.



Dampfes, in denen als Ursache der starken Linie bei 2211 Å die gleichzeitige Anregung zweier Elektronen (also 6 *p* und 6 *s*) des Tl-Atoms angenommen wurde. Diese Linie<sup>1)</sup> deuten wir als niedrigste Anregungsstufe des 6 *p*-Elektrons allein<sup>2)</sup>. Nach Abschluß dieser Untersuchungen erschien eine weitere Arbeit über Tl-Absorptionsspektren im Gebiet bis 2000 Å von Kwater, Kremenewsky und Filippov<sup>3)</sup>, in der noch vier neue Absorptionslinien genannt werden, von denen wir eine bestätigen können und nur *eine* weitere theoretisch für möglich halten. Eine Zuordnung ihrer neuen Linien geben die Autoren nicht. Eine Deutung und Diskussion dieser Ergebnisse wird unten durchgeführt.

*Experimentelles.* Zu den Beobachtungen diente die gleiche Versuchsanordnung, die in der vorhergehenden Arbeit<sup>4)</sup> für die Aufnahmen der höheren Serienglieder des Tl-Bogenspektrums beschrieben wurde. Die Lichtquelle ist eine luftgekühlte Wasserstofflampe mit Flußspatlinse. Die Absorption erfolgt in Tl-Dampf bei 600 bis 900° C (0,05 bis 5 mm Druck), der sich in einem Nickelrohr (25 cm Länge) befindet, das in einem vakuumdichten Quarzrohr gut passend liegt; zur Verzögerung der Destillation sind 100 bis 160 mm reines Argon zugefügt. Der Spalt zum Vakuum-spektrographen ist durch ein Flußspatfenster verschlossen. Das Metallgitter des Spektrographen liefert bei 1 m Krümmungsradius eine Dispersion von 17,7 Å/mm. Zu den Aufnahmen wurden Schumann-Platten von Hilger verwendet. Die Untersuchungen umfaßten das Gebiet 2600 bis 1200 Å in erster Ordnung.

Tabelle 1. Linien des Tl Ib-Spektrums.

Inten- sitäten	$\lambda$	in cm <sup>-1</sup>	Übergang:	Schärfe:
(2)	2211,42 Å	45 219,8	$(6s)^2 6p^2 P_{1/2}^0 \rightarrow 6s(6p)^2 {}^4P_{1/2} (6s6p_{1/2}6p_{1/2})$	scharf
(4)	2007,3 Å	49 820	$(6s)^2 6p^2 P_{1/2}^0 \rightarrow 6s(6p)^2 {}^4P_{3/2} (6s6p_{1/2}6p_{3/2})$	viol. absch.
(1)	1610 Å	62 100	$(6s)^2 6p^2 P_{1/2}^0 \rightarrow 6s(6p)^2 {}^2D_{3/2} (6s6p_{1/2}6p_{3/2})$	diffus
(10)	1489,5 Å	67 137	$(6s)^2 6p^2 P_{1/2}^0 \rightarrow 6s(6p)^2 {}^2P_{1/2} (6s6p_{1/2}6p_{3/2})$	scharf

<sup>1)</sup> Vgl. H. Beutler u. W. Demeter, ZS. f. Phys. **91**, 143, 1934 — <sup>2)</sup> Die früher (H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 495, 1933, Anmerkung S. 502) gegebene Deutung, die außerdem eine Vertauschung der Zuordnungen von 2207 und 2210 Å vorschlug, wird also nicht aufrechterhalten. — <sup>3)</sup> G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, C. R. de l'Acad. URSS. 1934, S. 111. — <sup>4)</sup> H. Beutler u. W. Demeter, ZS. f. Phys., l. c.

Die Linien des  $\text{Tl I}^b$  wurden schon bei etwa  $570^\circ\text{C}$  in Absorption beobachtet; die Belichtungszeit betrug  $1/2$  bis 3 Stunden. In der Fig. 1 sind Reproduktionen gegeben. In Tabelle 1 sind die Linien nach Wellenlängen mit Angabe von Wellenzahl und Zuordnung aufgeführt.

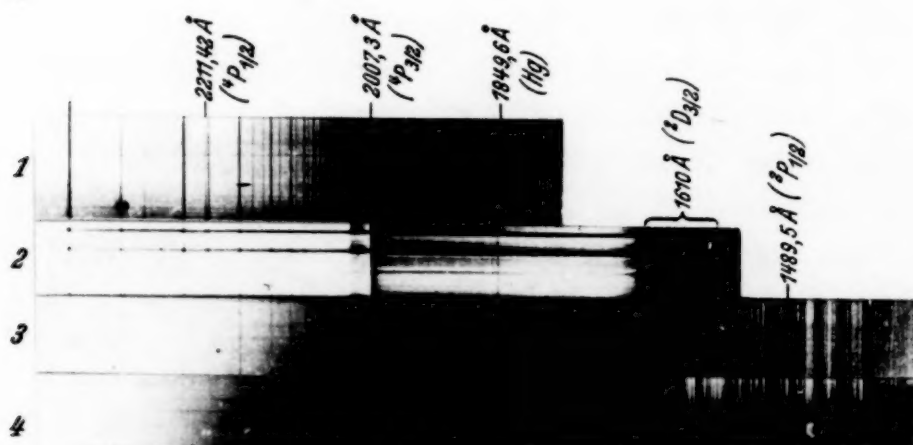


Fig. 1a. Tl-Absorption zwischen 2380 und  $1350\text{ Å}$ ; die Aufnahmen sind bei verschiedener Belichtungszeit und verschiedenen Tl-Dampfdrucken gewonnen. 4 ist eine Vergleichsaufnahme bei kaltem Tl. 3 zeigt die diffuse Absorption bei  $1610\text{ Å}$  und die scharfe bei  $1489,5\text{ Å}$  bei geringem Tl-Druck. 1 und 2 zeigen die Tl-Absorption und die Linien bei  $2211$  und  $2007\text{ Å}$  bei längeren Belichtungszeiten und höherem Tl-Druck.

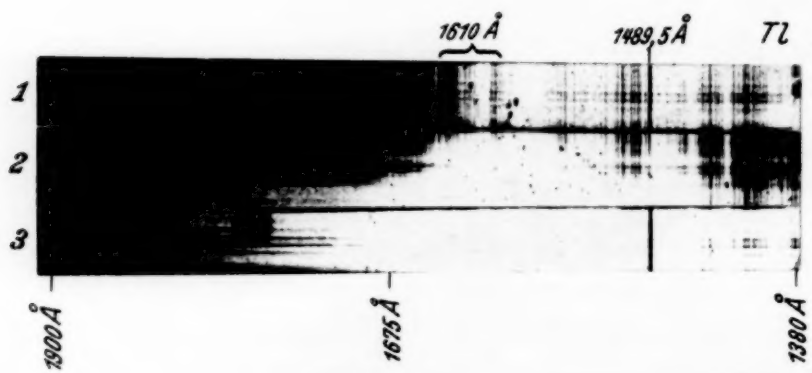


Fig. 1b. Tl-Absorption  $1900 - 1380\text{ Å}$  (vergrößert)  
1: Tl  $520^\circ$  Temperatur, 30 Min. Belichtung. 2: Tl „kalt“,  $380^\circ$  Temperatur, 30 Min. Belichtung. 3: Tl  $600^\circ\text{C}$  Temperatur, 60 Min. Belichtung.

*Deutung.* Der Grundzustand des Tl-Atoms hat die Konfiguration  $(5d)^{10}(6s)^26p$  und bildet die Terme  $^2P_{1/2}^0$  und  $(7793\text{ cm}^{-1}\text{ darüber})\ ^2P_{3/2}^0$ . Das Bogenspektrum<sup>1)</sup> entsteht aus der Anregung des  $6p$ -Elektrons und findet mit dessen Abtrennung seine energetische Grenze. Terme oberhalb

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Paschen-Götze, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1922.

dieses Energiewertes sind nur aus der Anregung fester gebundener Elektronen zu deuten, wobei in erster Linie an eins der  $(6s)^2$ -Elektronen zu denken ist. Erst bei noch höherer Anregungsenergie kann die gleichzeitige Anregung eines  $6s$ -Elektrons und des  $6p$ -Elektrons auftreten.

Die Anregung eines  $6s$ -Elektrons führt zu dem Schema:

$$(6s)^2 6p \rightarrow 6s 6p ml.$$

Bei Absorptionsprozessen kann aus dem  $6s$ -Elektron wegen  $\Delta l = 1$  für starke optische Übergänge nur ein  $mp$ -Elektron entstehen. Die Absorptionslinien entsprechen also den Übergängen zwischen den Konfigurationen:

$$\begin{array}{l} (6s)^2 6p \rightarrow 6s (6p)^2 \\ \quad \quad \quad 6s 6p 7p \\ \quad \quad \quad \quad 8p \\ \quad \quad \quad \quad 9p \\ \quad \quad \quad \quad \cdot \\ \quad \quad \quad \quad \cdot \end{array}$$

$$\text{Grenze} \quad \quad 6s 6p.$$

Grenzen für diese Absorptionsserien bilden die Terme  $6s 6p$  aus dem Tl II-Spektrum. Für diese Terme ist demnach ein „Kreisprozeß“ möglich. Auf dem Wege des Tl I- und Tl II-Spektrums können sie erreicht werden, indem man aus dem Tl I-Grundzustand das Valenzelektron  $6p$  ablöst und dann im  $(6s)^2$ -Tl II ein  $6s$ -Elektron zu  $6p$  anregt; dadurch ist die Lage der  $6s 6p$ -Tl II-Terme über dem Grundzustand des neutralen Tl-Atoms berechenbar. Andererseits führt das Tl I<sup>b</sup>-Spektrum in seinen Grenzen direkt zu dieser Termgruppe: ein festes  $6s$ -Elektron wird aus  $(6s)^2 6p$  abgelöst, während das  $6p$ -Elektron liegen bleibt. Aus dem Termschema Fig. 3 ist diese Beziehung ersichtlich.

Im Tl II-Spektrum<sup>1)</sup> bildet die Konfiguration  $6s 6p$  die niedrigste Termgruppe  $^3P_{0,1,2}$  und  $^1P_1$ . Ihre Lage über dem Tl II und Tl I-Grundzustand ist:

	Über $1S_0$ des Tl <sup>+</sup> cm	Über $^2P_{1/2}$ des Tl cm	(1)
$^3P_0$ . . . . .	49 452	98 716	
$^3P_1$ . . . . .	52 393	101 657	
$^3P_2$ . . . . .	61 726	110 990	
$^1P_1$ . . . . .	75 662	124 926	

<sup>1)</sup> I. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 570, 1929.

*Termschema.* Aus den Konfigurationen  $6s6pmp$  ( $m = 6, 7, 8 \dots$ ) leiten sich für  $m > 6$  zahlreiche Termserien ab, die wir erhalten können, indem wir zunächst die beiden  $p$ -Elektronen zusammenfassen:  $(6pmp) = {}^{1,3}SPD$ , und noch ein  $6s$ -Elektron zufügen, wodurch zwei Dublettsysteme  $S, P, D$  und ein Quartettsystem  $S, P, D$  entstehen. Nicht alle diese Terme sind in Absorption vom  ${}^2P_{1/2}^0$  des Tl erreichbar. Für die Absorptionslinien gilt zunächst das Auswahlprinzip  $\Delta J = 0, \pm 1$ ; die Regel  $\Delta L = \pm 1$  ist hier ohne Bedeutung, da beim Übergang von der „ungeraden“ Konfiguration  $(6s)^2 6p$  zu den „geraden“ Termen aus  $6s6pmp$  dem Sinn dieses Gesetzes bereits genügt wurde. Jedes Multiplett  $6s6pmp$  ergibt:

$$\left. \begin{array}{ll} 6 \text{ Terme mit } J = 1/2, \\ 7 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad J = 3/2, \\ 4 \quad \text{,,} \quad \text{,,} \quad J = 5/2, \\ 1 \text{ Term} \quad \text{,,} \quad J = 7/2. \end{array} \right\} \quad (2)$$

Vom Grundterm des Tl  ${}^2P_{1/2}^0$  wären demnach 13 Absorptionsserien, von  ${}^2P_{3/2}^0$  aus 17 Absorptionsserien zu erhalten.

Damit wird aber nur eine obere Grenze für die Anzahl der möglichen Kombinationsserien gegeben. In Wirklichkeit treten bei weitem nicht alle diese Serien auf, da sehr viele der genannten Termgruppen von der Kombination mit dem einen oder dem anderen der beiden Tl I-Terme  ${}^2P_{1/2}^0$  oder  ${}^2P_{3/2}^0$  ausscheiden. Die Ursache für diese Begrenzung liegt darin, daß die Terme aus  $6s6pmp$  nicht mehr reine ( $LS$ )-Kopplung aufweisen, sondern — besonders bei großen Werten von  $m$  — nach ( $jj$ )-Kopplung zu behandeln sind, da ja eine Konvergenz zu verschiedenen Seriengrenzen vorliegt.

Von besonderer Bedeutung ist die Bezeichnung als  $p_{1/2}$ - oder  $p_{3/2}$ -Elektron für das beim Absorptionsakt unversehrt gebliebene  $6p$ -Elektron: Die 18 Terme aus  $6s6pmp$  können so in zwei Klassen geteilt werden, in solche aus  $6s6p_{1/2}mp$  und aus  $6s6p_{3/2}mp$ . Für die Absorptionen vom Tl I-Grunddublett ergeben sich dann die Möglichkeiten (3a bis d)

$$\left. \begin{array}{ll} \text{a) } (6s)^2 6p_{1/2} {}^2P_{1/2}^0 \rightarrow 6s6p_{1/2}mp, & \text{c) } (6s)^2 6p_{3/2} {}^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6s6p_{1/2}mp, \\ \text{b) } (6s)^2 6p_{1/2} {}^2P_{1/2}^0 \rightarrow 6s6p_{3/2}mp, & \text{d) } (6s)^2 6p_{3/2} {}^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6s6p_{3/2}mp, \end{array} \right\} \quad (3)$$

In den Fällen a) und d) findet lediglich an *einem* Elektron eine Veränderung statt,  $6s \rightarrow mp$ ; dagegen muß bei den Prozessen b) und c) außer dieser Bewegung des  $6s$ -Elektrons noch zusätzlich am „ruhenden“  $6p$ -Elektron die Spinumklappung  $6p_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$  (oder umgekehrt) erfolgen. Ein solcher Simultanprozeß an zwei Elektronen ist vermutlich selten



infolge der schwachen Kopplung ( $jj$ ) der beiden Elektronen, und Absorptionslinien aus b) und c) müssen viel schwächer sein als solche aus a) oder d). Im folgenden betrachten wir lediglich die starken Absorptionsserien.

Die Grenzen der Serien aus Absorptionslinien, die nach (3a) entstehen, sind die Tl II-Terme aus  $6s\ 6p_{1/2}$ , jene aus Prozessen nach (3d) die Terme  $6s\ 6p_{3/2}$ . Die Zuordnung von Einzeltermen aus (1) zu diesen beiden Gruppen ergibt:  $^3P_0^0$  und  $^3P_1^0$  entstehen aus  $6s\ 6p_{1/2}$ , dagegen  $^3P_2^0$  und  $^1P_1^0$  aus  $6s\ 6p_{3/2}$ . Die Absorptionsserien nach (3a), die vom  $^2P_{1/2}^0$ -Tl-Term ausgehen, konvergieren also nur zu  $^3P_0^0$  und  $^3P_1^0$ , jene nach (3b) vom Term  $^2P_{3/2}^0$  ausgehenden nur zu  $^3P_2^0$  und  $^1P_1^0$  des Tl<sup>+</sup> 1).

Die Abzählung der demnach möglichen Absorptionsserien führen wir in (4) unter der Annahme von ( $jj$ )-Kopplung für die oberen Terme durch. Zu den vier Grenztermen  $6s\ 6p$  des Tl<sup>+</sup> wird ein  $mp$ -Elektron zugefügt:

		$J$	$J + m\ p_{1/2}$	$J + m\ p_{3/2}$	Anzahl	Optisch erlaubt	
$6s\ 6p_{3/2}$	$\left\{ \begin{array}{l} (^1P_1) \\ (^3P_2) \end{array} \right.$	1	$\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}$	$\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2} \quad \frac{5}{2}$	5 Serien	5	von $^2P_{3/2}^0$ (4)
		2	$\frac{3}{2} \quad \frac{5}{2}$	$\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2} \quad \frac{5}{2} \quad \frac{7}{2}$	6 Serien	5	
$6s\ 6p_{1/2}$	$\left\{ \begin{array}{l} (^3P_1) \\ (^3P_0) \end{array} \right.$	1	$\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2}$	$\frac{1}{2} \quad \frac{3}{2} \quad \frac{5}{2}$	5 Serien	4	von $^2P_{1/2}^0$
		0	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	2 Serien	2	

Es bleiben also für die Absorption von  $^2P_{1/2}^0$  aus lediglich sechs Serien mit den Grenzen  $^3P_0^0$  und  $^3P_1^0$  des Tl<sup>+</sup> übrig, für die Absorption von  $^2P_{3/2}^0$  aus: 10 Serien mit den Grenzen  $^3P_2^0$  und  $^1P_1^0$   $6s\ 6p$  Tl<sup>+</sup>. Die nach (2) offen gebliebenen Möglichkeiten sind damit stark eingeschränkt worden; von den in (2) erwähnten 30 Serien sind nur 16 Serien in erheblicher Intensität zu erwarten, die übrigen 14 erfordern gleichzeitige Veränderungen an zwei Elektronen.

Eine besondere Betrachtung erfordert die *niedrigste Gruppe der angeregten Terme*, die für  $m = 6$  gemäß

$$(6s)^2\ 6p \rightarrow 6s\ (6p)^2$$

entstehen. In dieser Gruppe tritt schon infolge der großen Nähe der Elektronen ( $LS$ )-Kopplung in Mitwirkung. Dies ist erkennbar an dem besonderen Verhalten der Einzeltermen aus  $6s\ (6p)^2$  in bezug auf ihre Breite, das unten besprochen wird, und außerdem aus der Analogie zu dem „benachbarten“ Spektrum des Pb I mit den tiefen Termen<sup>2)</sup>  $(6s)^2\ (6p)^2$ ,  $^3P_{0,1,2}$ ;  $^1D_2$  und

1) Für die niedrigste Gruppe der Absorptionslinien, die zu  $6s\ (6p)^2$  führen, ist dies nicht streng gültig. Unten wird eine besondere Behandlung dieser Gruppe durchgeführt. — 2) H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926.

$^1S_0$ . Die Untersuchung<sup>1)</sup> ihrer Zeeman-Effekte ergab, daß die Landé'schen  $g$ -Faktoren nur noch mäßig gut stimmen. Es liegt also eine „gemischte Kopplung“ vor, und wir verwenden beide Bezeichnungsweisen für die  $6s(6p)^2$ -Terme, um deren Besonderheiten beschreiben zu können.

Der tiefste Term der Gruppe  $6s(6p)^2$ , nämlich  $^4P_{1/2}$ , hatte in der  $(6s)^2ms^2S_{1/2}$ -Serie eine Störung bewirkt und dadurch gezeigt, daß sowohl  $L$  als auch  $S$  nicht mehr streng gequantelt sind<sup>2)</sup>.

In  $6s(6p)^2$  ist ein Paar äquivalenter Elektronen in der  $6p$ -Bahn vorhanden. Nach dem Pauli-Prinzip bleiben von der Termgruppe  $^1,^3S, P, D$  aus zwei verschiedenen  $p$ -Elektronen dann die Terme  $^3P_{0,1,2}$ ,  $^1D_2$  und  $^1S_0$  übrig. In unserer Konfiguration  $6s(6p)^2$  kommt zu diesem Multiplett noch die Aufspaltung infolge des (beibehaltenen)  $6s$ -Elektrons hinzu:

$$6s + (6p)^2 = 6s + \{^3P_{0,1,2}, ^1D_2, ^1S_0\} = ^2P_{1/2, 3/2}, ^4P_{1/2, 3/2, 5/2}, ^2D_{3/2, 5/2}, ^2S_{1/2}. \quad (5)$$

Es bleiben also infolge der Symmetriebedingungen in der Gruppe  $6s(6p)^2$  lediglich 8 Terme von 18 Termen der Gruppen  $6s6pmp$  mit  $m > 6$  übrig.

Die optische Kombinationsfähigkeit dieser Terme mit den beiden  $11$ -Grundtermen ist im Fall einer strengen ( $LS$ )-Kopplung der Terme  $sp^2$ :

$$\begin{aligned} s^2 p^2 P_{1/2}^0 &\rightarrow ^2S_{1/2}, ^2P_{1/2, 3/2}, ^2D_{3/2} \text{ (und schwächer } \rightarrow ^4P_{1/2, 3/2}) \\ s^2 p^2 P_{3/2}^0 &\rightarrow ^2S_{1/2}, ^2P_{1/2, 3/2}, ^2D_{3/2, 5/2} \text{ (und schwächer } \rightarrow ^4P_{1/2, 3/2, 5/2}). \end{aligned} \quad (6)$$

Nach diesem Schema erfolgen die Übergänge in dem „erweiterten“ Spektrum des Al:  $3s^23p \rightarrow 3s3p^2$ , die von Paschen<sup>3)</sup> analysiert wurden (siehe unten S. 210).

In unserem Falle sind aber die Termsymbole der Russell-Saunders-Kopplung keine gute Beschreibung für die Übergangswahrscheinlichkeiten. Die Beobachtungen erfordern, den Aufbau der Terme nach ( $jj$ )-Kopplung zu betrachten, weil sonst der Ausfall einiger Linien nicht deutbar wäre.

Dazu entwickeln wir die Termgruppe  $6s(6p)^2$  aus  $(6p)^2 + 6s$ . In (7) wird zunächst die Gruppe  $(6p)^2$  nach ihrem Aufbau aus  $6p_{1/2}$  und  $6p_{3/2}$  abgeleitet, indem ( $jj$ )-Kopplung als mitwirkend angesetzt wird.

$6p + 6p$		$J$		$(L, S)$	(7)
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	(1)	$^3P_0$ ( $^3D_1$ )	
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	1	2	$^3P_1$	
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	(1)	(2)	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} + ^3P_2, ^1D_2$	
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	0	(1) 2 (3)		
				$(^3S_1), (^1P_1), (^3D_2)$ .	

<sup>1)</sup> E. Back, ZS. f. Phys. **43**, 309, 1927. — <sup>2)</sup> H. Beutler u. W. Demeter, l. c. Siehe Teil I. — <sup>3)</sup> F. Paschen, Ann. d. Phys. (5) **12**, 509, 1932.

(Die nach dem Pauli-Prinzip ausfallenden Terme sind in Klammern gesetzt.) In der letzten Spalte ( $LS$ ) sind lediglich die Terme aufgeführt, die sicher zu den Konfigurationen der Zeile zugeordnet werden können, die übrigen Terme sind rechts angefügt (die ausfallenden in Klammern).

Die Richtigkeit der Zuordnung in (7) für  $^3P_0$  und  $^1S_0$  erkennen wir am Pb I-Spektrum, das die äußeren Elektronen  $(6s)^2(6p)^2$  besitzt. Dort gehört nach der Analyse von Gieseler und Grotrian<sup>1)</sup> der tiefste Term  $^3P_0$  zur niedrigeren Grenze, dem Term  $^2P_{1/2}^0$  des Ions; der Term  $^1S_0$  läuft zur höheren Grenze ( $14070\text{ cm}^{-1}$  darüber)  $(6s)^2 6p_{3/2}^2$   $^2P_{3/2}^0$  des  $\text{Pb}^{+2}$ . Außerdem läßt sich aus der Zugehörigkeit von  $^3P_1$  des Pb I zu einer Serie mit der Grenze  $^2P_{1/2}^0$  erkennen, daß in  $^3P_1$  die Konfiguration  $6p_{1/2} 6p_{3/2}$  vorliegt, denn für die andere nach Schema (7) bestehende Möglichkeit  $6p_{3/2} 6p_{3/2}$  wäre eine Konvergenz zu  $^2P_{3/2}^0$  zu fordern.

Offen bleibt lediglich die Einzelzuordnung von  $^3P_2$  und  $^1D_2$  zu  $6p_{1/2} 6p_{3/2}$  oder zu  $6p_{3/2} 6p_{3/2}$ ; es besteht eine Wahrscheinlichkeit dafür, daß  $^3P_2$  aus  $(6p_{3/2})^2$ , dagegen  $^1D_2$  aus  $6p_{1/2} 6p_{3/2}$  entstanden ist.

Fügen wir nun ein  $6s$ -Elektron zum Schema (7) hinzu (unter Weglassung der ausfallenden Terme), so wird:

$s + 6p + 6p$	$s + (6p)^2$	$J$	$(L, S)$
$1/2 + \left\{ \begin{array}{l} 1/2 + 1/2 \\ 1/2 + 3/2 \\ 3/2 + 3/2 \end{array} \right\}$	$1/2 + \left\{ \begin{array}{l} 0 \quad (^3P_0) \\ 1,2 \quad (^3P_1) \\ 0,2 \quad (^1S_0) \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 1/2 \\ 1/2, 3/2, 3/2, 5/2 \\ 1/2, 3/2, 5/2 \end{array}$	$\begin{array}{l} ^4P_{1/2} \\ ^4P_{3/2} \quad ^2P_{1/2} \\ ^2S_{1/2} \end{array} \} + \begin{array}{l} ^2D_{3/2} \quad ^2D_{5/2} \\ ^4P_{5/2} \quad ^2P_{3/2} \end{array}$

(8)

Das Ergebnis dieser Methode ist:

1. Der Term  $^4P_{1/2}$  besitzt bei mitwirkender ( $jj$ )-Kopplung den Aufbau  $6s 6p_{1/2} 6p_{1/2}$ , er kann also nur schlecht von dem metastabilen Tl-Term  $^2P_{3/2}^0$   $(6s)^2 6p_{3/2}$  durch Absorption erreicht werden.

2. Der Term  $^2S_{1/2}$   $6s(6p_{3/2})^2$  kombiniert gut nur mit dem  $(6s)^2 6p_{3/2}^2$   $^2P_{3/2}^0$ -Term.

3. Die beiden Terme  $^4P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$  haben die Struktur  $6s 6p_{1/2} 6p_{3/2}$  und sind von beiden tiefen Tl-Termen optisch erreichbar.

4. Mit  $J = 3/2$  sind noch zwei Terme möglich:  $^2D_{3/2}$  und  $^2P_{3/2}$ , ohne daß hiernach eine sichere Entscheidung zu treffen wäre, welcher als  $6s 6p_{1/2} 6p_{3/2}$  und welcher als  $6s(6p_{3/2})^2$  anzusprechen ist. Der eine kombiniert gut nur mit Tl  $^2P_{3/2}^0$ , der andere mit beiden  $^2P^0$ -Termen.

5. Mit  $J = 5/2$  sind zwei Terme verschiedenen Baues möglich, die jedoch wegen  $\Delta J = 1$  nur mit  $^2P_{3/2}^0$  optische Linien ergeben.

<sup>1)</sup> H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926. —

<sup>2)</sup> H. Gieseler, ZS. f. Phys. **42**, 265, 1927.

Wendet man auf das  $6s(6p)^2$ -Multipllett, das normale Termelage zeigt, die Konvergenzregeln von Hund<sup>1)</sup> für die Zuordnung zu den „regelrechten“ Grenzen  $6s6p_{1/2}$  und  $6s6p_{3/2}$  an, so ergibt sich für  ${}^2D_{3/2}$  die Konfiguration  $6s6p_{1/2}6p_{3/2}$ , für  ${}^2P_{3/2}$  dagegen  $6s(6p_{3/2})^2$ . Damit werden vom Grundterm des Tl folgende Übergänge „erlaubt“:

$$(6s)^2 6p {}^2P_{1/2}^0 \rightarrow 6s(6p)^2: {}^4P_{1/2}, {}^4P_{3/2}, {}^2D_{3/2}, {}^2P_{1/2}, \quad (8a)$$

und vom metastabilen Tl-Term:

$$(6s)^2 6p {}^2P_{3/2}^0 \rightarrow 6s(6p)^2: {}^4P_{3/2}, {}^4P_{5/2}; {}^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2}; {}^2P_{1/2}, {}^2P_{3/2}; {}^2S_{1/2}. \quad (8b)$$

Für (8a) und den wesentlichen Teil von (8b) geben die Beobachtungen die Bestätigung. Im Gegensatz zu den Möglichkeiten (6) für die Kombinationen bei (LS)-Kopplung, die z. B. bei dem „erweiterten“ Al-Spektrum vorliegt, sind also von  ${}^2P_{1/2}^0$  die Linien zu  ${}^2P_{3/2}$  und  ${}^2S_{1/2}$ , von  ${}^2P_{3/2}^0$  aus die Linie zu  ${}^4P_{1/2}$  weggefallen.

Paschen<sup>2)</sup> beschreibt in dem Al-Multipllett  $(3s)^2 3p - (3p)^2 3s$  die Linie  ${}^2P_{3/2}^0 \rightarrow {}^4P_{1/2}$  bei 3458,230 Å; in Tl Ib ist diese Kombination äußerst schwach. Selwyn<sup>3)</sup> gibt  ${}^2P_{1/2}^0 - {}^2S_{1/2}$  in Al bei 1932,25 Å an, deren Analogon wir in Absorption bei Tl nicht fanden. Bowen und Millikan<sup>4)</sup> finden  ${}^2P_{1/2}^0 - {}^2P_{3/2}$  in Al bei 1762,79 Å; die entsprechende Linie fehlt auf unseren Tl-Absorptionenaufnahmen. — Der Unterschied zwischen den Übergängen in dem gut (LS)-gekoppelten Al Ib und unserem zu (jj)-Kopplung neigenden Tl Ib-Spektrum ist also stark ausgeprägt.

*Über die Diffusität der Terme.* Die meisten Terme aus  $6s6pmp$  liegen oberhalb der Seriengrenze des Tl-Bogenspektrums. Solche Terme können durch Auger-Effekt in ein Tl<sup>+</sup>-Ion und ein Elektron zerfallen, wobei die Differenz zwischen Termwert und Tl I-Seriengrenze in kinetische Energie der beiden Teilchen übergeht. Ein solcher Zerfall kürzt die Lebensdauer der Terme, welche sonst nur durch ihre Ausstrahlungswahrscheinlichkeit bestimmt ist, ganz beträchtlich ab. Infolgedessen sind die Linien zu diesen Termen auffallend stark verbreitert.

Für die Wahrscheinlichkeit eines solchen Zerfalls sind die Symmetrieeigenschaften der Terme maßgebend. Nach Shenstone<sup>5)</sup> zerfallen Terme oberhalb einer Seriengrenze dann leicht, wenn Terme gleichen Charakters zu dieser Grenze konvergieren; der „Charakter“ wird durch die Werte der Quantenzahlen  $L$  und  $J$ , durch die Multiplizität und durch die Eigenschaft „gerade“ oder „ungerade“ bestimmt.

<sup>1)</sup> F. Hund, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1927. — <sup>2)</sup> F. Paschen, Ann. d. Phys. (5) **12**, 509, 1932. — <sup>3)</sup> E. W. H. Selwyn, Proc. Phys. Soc. London **41**, 392, 1929. — <sup>4)</sup> J. S. Bowen u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**, 150, 1925. — <sup>5)</sup> A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.



Sämtliche Terme, die wir vom „ungeraden“ Grundterm des Tl  $(6s)^2 6p^2 P_{1/2}^0$  optisch erreichen können, sind „gerade“ Terme  $6s6pmp$  (mit einer geraden Anzahl „ungerader“  $p$ -Elektronen).

Nur  $S$ - oder  $D$ -Terme aus dieser Gruppe können zerfallen, denn zur Tl I-Grenze  $(6s)^2$  konvergieren an „geraden“ Serien nur  $(6s)^2 ms$ - und  $(6s)^2 md$ -Terme [schließlich noch  $(6s)^2 mg$ ]. Dagegen sind aus  $(6s)^2 mp$  [und  $(6s)^2 mf$ ] lediglich die „ungeraden“ Serien  $m^2 P_{1/2, 3/2}^0$  (bzw.  $m^2 F_{5/2, 7/2}^0$ ) möglich, welche infolge der Symmetrieabweichung den „geraden“  $mP$ -Termen aus  $6s6pmp$  keine Möglichkeit zur Autoionisation bieten.

Die Auswahlregel für die Multiplizität bei der Autoionisation würde sein, daß nur Dubletterme des Tl I<sup>b</sup> zerfallen [falls der Unterschied zwischen Dublett- und Quartettermen bei der mitwirkenden ( $jj$ )-Kopplung genügend ausgeprägt ist], weil das Tl I-Spektrum nur solche enthält. Diese Regel konnte hier nicht geprüft werden. In der lediglich aufgenommenen niedrigsten Gruppe  $6s(6p)^2$  sind nämlich an Quartettermen nur  $^4P$ -Terme vorhanden (Pauli-Prinzip), und diese sind schon als „gerade“  $P$ -Terme nicht fähig, schnell zu zerfallen.

Es folgt also für die Absorptionslinien von  $^2P_{1/2}^0$  aus das Verhalten:

$$\begin{array}{llll} \text{Linie:} & ^2P_{1/2}^0 \rightarrow ^4P_{1/2}; & ^2P_{1/2}^0 \rightarrow ^4P_{3/2}; & ^2P_{1/2}^0 \rightarrow ^2D_{3/2}; & ^2P_{1/2}^0 \rightarrow ^2P_{1/2} \\ \text{Schärfe:} & \text{scharf} & \text{scharf} & \text{diffus} & \text{scharf} \end{array} \quad (9a)$$

d. h. wir erwarten drei scharfe und eine diffuse Absorptionslinien vom Tl- $^2P_{1/2}^0$ -Term.

Die Aufnahmen bei geringen Tl-Dampfdrucken und Temperaturen bestätigen diese Überlegung: nur ein Term ( $^2D_{3/2}$ ) ist auffallend (ungefähr symmetrisch) verbreitert. Der  $^4P_{1/2}$ -Term<sup>1)</sup> liegt unterhalb der Seriengrenze des Tl I, kann also nicht zerfallen. Der  $^4P_{3/2}$ -Term liegt sehr dicht über der Seriengrenze, er zeigt eine schwache Abschattierung zu größeren Energiewerten, ist als fast scharf zu bezeichnen. Der  $^2P_{1/2}$ -Term ist recht scharf.

Für die Linien vom energiereicheren  $^2P_{3/2}$ -Term des Tl I, die also erst bei höheren Tl-Drucken und Temperaturen in Absorption erscheinen können, ist zu erwarten:

$$\begin{array}{llll} \text{Linie:} & ^2P_{3/2}^0 \rightarrow ^4P_{3/2}; & \rightarrow ^4P_{5/2}; & \rightarrow ^2D_{3/2}; \\ \text{Schärfe:} & \text{scharf} & \text{scharf} & \text{diffus} \end{array}$$

$$\begin{array}{llll} \text{Linie:} & \rightarrow ^2D_{5/2}; & \rightarrow ^2P_{1/2}; & \rightarrow ^2P_{3/2}; & \rightarrow ^2S_{1/2} \\ \text{Schärfe:} & \text{diffus} & \text{scharf} & \text{scharf} & \text{diffus} \end{array} \quad (9b)$$

<sup>1)</sup> H. Beutler u. W. Demeter, l. c.

Auf unseren Aufnahmen konnten wir diese Gruppe nicht erhalten. Dagegen ist es den russischen Autoren<sup>1)</sup> gelungen, einige dieser Linien bei höheren Temperaturen zu finden.

*Abschätzung der Terme.* Um die Lage der Terme des Tl I<sup>b</sup>-Spektrums abzuschätzen, benutzen wir die früher bewährte Methode: wir ziehen zum Vergleich das Bogenspektrum des im periodischen System folgenden Elements heran. Wir vergleichen die Konfigurationen  $6s6pmp$  mit  $(6s)^2 6pmp$  des Pb I<sup>2)</sup>, indem wir einmal zur Grenze des  $6s6p$  (Tl<sup>+</sup>), das andere Mal zu  $(6s)^2 6p$  (Pb<sup>+</sup>) ein  $p$ -Elektron anlagern. In der Tabelle 2 ist dieser Vergleich durchgeführt; außerdem sind in der ersten Spalte die entsprechenden Werte  $mp$  für die Anlagerung an  $(6s)^2$  in Tl I angegeben.

Tabelle 2.

Vergleich der Tl I<sup>b</sup>-Terme mit den entsprechenden der benachbarten Spektren.

Tl I $(6s)^2 + mp$	Tl I <sup>b</sup> $6s6p + mp$		Pb I $(6s)^2 6p + mp$	
	Bezogen auf:		Bezogen auf:	
cm <sup>-1</sup>	$^3P_1^0$ cm <sup>-1</sup>	$^1P_1^0$ cm <sup>-1</sup>	$^2P_{1/2}^0$ cm <sup>-1</sup>	$^2P_{3/2}^0$ cm <sup>-1</sup>
$m=6$ $\left\{ \begin{array}{l} ^2P_{1/2}^0: 49\,264,2 \\ ^2P_{3/2}^0: 41\,471,5 \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} ^4P_{1/2}: 56\,437 \\ ^4P_{3/2}: 51\,840 \end{array}$	$^2P_{1/2}: 57\,789$	$\begin{array}{l} ^3P_0: 59\,821 \\ ^3P_1: 52\,004 \\ ^3P_2: 49\,173 \\ ^1D_2: 38\,365 \\ ^1S_0: 30\,365 \end{array}$	$\begin{array}{l} (63\,243) \\ (44\,435) \end{array}$
$m=7$ $\left\{ \begin{array}{l} ^2P_{1/2}: 15\,104,6 \\ ^2P_{3/2}: 14\,103,4 \end{array} \right.$			$\begin{array}{l} 1_1: 16\,906 \\ 2_0: 15\,424 \\ 3_1: 15\,149 \\ 4_2: 15\,014 \end{array}$	

Es zeigt sich — entsprechend früheren Fällen — eine *besonders gute Übereinstimmung zwischen Pb I und Tl I<sup>b</sup>*. Die Abschätzung des Spektralgebietes, in dem die ersten I<sup>b</sup>-Absorptionslinien auftreten, konnte deshalb von vornherein folgendermaßen geschehen: Die Grenzen  $6s6p$  der I<sup>b</sup>-Serien über dem Tl I-Grundterm sind bekannt (1.); von diesen Werten wurden die Beträge der Anlagerung  $(6s)^2 6p + 6p$  aus dem Pb I-Spektrum [oder auch aus dem Tl I-Spektrum  $(6s)^2 + 6p$ ] abgezogen; die Differenzen bedeuten die Wellenzahlen der Tl I<sup>b</sup>-Linien.

<sup>1)</sup> G. Kwater, N. Kremenewsky u. A. Filippov, l. c. — <sup>2)</sup> H. Gieseler u. W. Grotrian, ZS. f. Phys. **39**, 377, 1926.

Auch die Aufspaltungen aus der zusätzlichen Multiplizität im Quartett-Dublettsystem des Tl I<sup>b</sup> (gegenüber Triplett-Singulett in Pb I) werden teilweise berücksichtigt. Wir setzen näherungsweise  $^4P_{1/2}$ ,  $^4P_{3/2}$  (und  $^4P_{5/2}$ ) des Tl I<sup>b</sup> den entsprechenden  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  (und  $^3P_2$ )-Termen des Pb I gegenüber; für die neu entstehenden  $^2P_{1/2, 3/2}$ -Terme des Tl I<sup>b</sup> kann der Vergleich näherungsweise mit Hilfe der Pb-Terme  $^3P_1$  und  $^3P_2$  durchgeführt werden, indem diese von der obersten Grenze  $6s\ 6p\ ^1P_1$  des Tl<sup>+</sup> abgezogen werden.

*Zuordnung der beobachteten Linien.* In den Einzelheiten erfolgte die Zuordnung der Linien nach den dargestellten Gesetzmäßigkeiten über die Aufspaltung, Diffusität und Abschätzung der Termwerte, was dadurch einzuschränken ist, daß teilweise die angegebenen Regeln an Hand der Beobachtungen entwickelt wurden.

Unabhängig von den anderen Termen ergibt sich die Bezeichnung des oberen Terms der Linie 2211,42 Å im diskreten Spektrum<sup>1)</sup> als  $^4P_{1/2}\ 6s(6p)^2$ . Aus der Beobachtung einer schwachen Störung in der  $ms\ ^2S_{1/2}$ -Tl I-Serie folgt, daß der überzählige Term ein „gerader“ Term mit  $J = 1/2$  ist. Aus der Abschätzung aller Möglichkeiten höherer Anregung der Tl-Schalen (als solcher im Tl I) geht hervor, daß als niedrigste solche Anregungsgruppe  $6s(6p)^2$  zu erwarten ist. Diese Gruppe bildet drei Terme mit  $J = 1/2$ , die bei Mitwirkung von (*LS*)-Kopplung als  $^4P_{1/2}$ ,  $^2P_{1/2}$  und  $^2S_{1/2}$  zu bezeichnen sind. Als tiefster Term ist bei regelrechter Lage des Multipletts  $^4P_{1/2}$ , bei „verkehrter“  $^2S_{1/2}$  zu erwarten. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten ist zu entscheiden.

Einen Anhaltspunkt gewinnen wir schon aus dem Vergleich mit dem Pb I-Spektrum (siehe Tabelle 4), in dem das  $(6s)^2(6p)^2$ -Multiplett regelrecht liegt. Daraus ist  $^4P_{1/2}$  als tiefster,  $^2P_{1/2}$  als mittlerer und  $^2S_{1/2}$  als höchster Term aus  $6s(6p)^2$  zu erwarten.

Weiterhin läßt sich der Betrag der Störung der  $ms\ ^2S_{1/2}$ -Serie des Tl I zur Deutung der Natur des störenden Terms auswerten. Ein quantitatives Maß für die Störung ist durch den Zahlenwert des Faktors  $\beta$  in der Langerschen Formel (siehe S. 148) gegeben. Der Wert von  $\beta$  liegt in den Fällen, die Shenstone und Russell<sup>2)</sup> berechnet haben, in der Regel zwischen 30 und 600 cm<sup>-1</sup>; dann handelt es sich um einen fremden Term des gleichen Charakters, den die gestörte Serie aufweist; d. h. also: es ist die gleiche Multiplizität, gleicher *L*- und *J*-Wert und gleiche Spiegelungssymmetrie vorhanden. In der  $ms\ ^2S_{1/2}$ -Serie des Tl I beträgt dagegen  $\beta$  nur 0,604 cm<sup>-1</sup>; daraus ist zu schließen, daß der Störungsterm nicht streng

<sup>1)</sup> H. Beutler u. W. Demeter, l. c. — <sup>2)</sup> A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932.

den Seriencharakter besitzt. Aus diesem Grunde scheidet die Möglichkeit aus, daß der Term  $6s(6p)^2 {}^2S_{1/2}$  der Störungsterm ist [wie bei „verkehrter“ Lage des  $6s(6p)^2$ -Multipletts zu erwarten wäre]. Der Term  $6s(6p)^2 {}^4P_{1/2}$  dagegen vermag die Art der Störung zu deuten. Dieser Term ist „gerade“ und hat  $J = 1/2$ ; auf Grund seiner unvollkommenen ( $LS$ )-Kopplung könnte er  $ms {}^2S_{1/2}$  des Tl I (und nur diese Serie, denn es ist die einzige „gerade“ mit  $J = 1/2$ ) stören. Die Größe von  $\beta$  spricht für eine Störung aus ( $jj$ )-Kopplung, wie aus dem Vergleich<sup>1)</sup> mit der Störung in  $mp P_1$  des Hg I vom Betrage  $\beta = 3$  hervorgeht.

Die ( $jj$ )-Kopplung in  $6s(6p)^2 {}^4P_{1/2}$  wird durch seine verschiedene Kombinationsfähigkeit mit  $(6s)^2 6p {}^2P_{1/2}$  und  ${}^2P_{3/2}$  bewiesen; die letztgenannte Linie ist sehr viel schwächer als die erste<sup>2)</sup>. Daraus kann dem  ${}^4P_{1/2}$ -Term in ( $jj$ )-Kopplung die definierte Struktur  $1/2, (6s 6p_{1/2} 6p_{1/2})$  zugeschrieben werden.

Oberhalb der Seriengrenze liegen drei Absorptionslinien, von denen zwei scharf, die dritte (in der Mitte liegende) sehr diffus ist. Diese diffuse Linie ist nach (9a) eindeutig dem Übergang  ${}^2P_{1/2}^0 \rightarrow {}^2D_{3/2}$  zuzuordnen. Damit bleibt für die beiden anderen Linien nur  ${}^4P_{3/2}$  bzw.  ${}^2P_{1/2}$  als oberer Term übrig.

Um diese beiden Terme zuzuordnen, führen wir eine Abschätzung der Termlagen durch, die von der Gruppe  $(6s)^2(6p)^2$  des Pb I ausgeht. In Pb I ist die Reihenfolge der Einzelterme:  ${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2; {}^1D_2; {}^1S_0$ , wofür die Zahlenwerte aus Tabelle 2 zu ersehen sind. Aus der Gruppe  ${}^3P_{0,1,2}$  entsteht bei Zufügung eines 6s-Elektrons  ${}^4P_{1/2, 3/2, 5/2}$  und (bei antiparalleler Spinrichtung)  ${}^2P_{1/2, 3/2}$ . Deshalb ist zu erwarten, daß die Termdifferenz  $\Delta \nu ({}^4P_{1/2} - {}^4P_{3/2})$  in der gleichen Größenordnung liegt wie  $\Delta \nu ({}^3P_0 - {}^3P_1)$  in Pb I, wodurch  ${}^4P_{3/2}$  der tiefere Term wird — was ja auch im „regelrechten“ Multiplett plausibel ist. Zum Vergleich geben wir in (11) zu diesen Werten noch die Aufspaltung  $\Delta \nu ({}^3P_0 - {}^3P_1)$  in Hg I an.

Hg I $6s 6p$	Tl I <sup>b</sup> $6s(6p)^2$	Pb I $(6s)^2(6p)^2$
$\Delta \nu ({}^3P_0 - {}^3P_1)$ 1767,3 cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu ({}^4P_{1/2} - {}^4P_{3/2})$ 4500 cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu ({}^3P_0 - {}^3P_1)$ 7817 cm <sup>-1</sup>

(11)

Auch für die am weitesten im Ultraviolett bei 1489 Å liegende scharfe Linie,  ${}^2P_{1/2}^0 \rightarrow {}^2P_{1/2}$ , können wir eine Abschätzung (12) angeben, indem wir die Multiplettaufspaltung  $\Delta \nu ({}^4P_{3/2} - {}^2P_{1/2})$ , die aus  ${}^3P_1(6p)^2 + 6s$

<sup>1)</sup> A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. **39**, 415, 1932. —

<sup>2)</sup> Siehe oben den Vergleich mit dem Al-Spektrum (S. 210).



zustände kommt, mit den Aufspaltungen ( $^3P_1 - ^1P_1$ ) aus  $6s6p$  in Hg I vergleichen und in Tl II, das die Grenzen der auf den beiden Tl I<sup>b</sup>-Termen entstehenden Serien bildet. In Pb I ist kein Vergleich wegen des Ausfalls des  $(6p)^2\ ^1P_1$ -Terms möglich.

Hg I $6s6p$	Tl I <sup>b</sup> $6s(6p)^2$	Tl II $6s6p$
$\Delta v(^3P_1 - ^1P_1):$ 14 656 cm <sup>-1</sup>	$\Delta v(^4P_{3/2} - ^2P_{1/2}):$ 17 310 cm <sup>-1</sup>	$\Delta v(^3P_1 - ^1P_1):$ 23 275 cm <sup>-1</sup>

(12)

Aus dem Vergleich von (11) mit (12) geht hervor, daß eine Vertauschung der Terme in der Zuordnung zu  $^4P_{3/2}$  und  $^2P_{1/2}$  nicht möglich ist.

*Deutung der Beobachtungen von Kwater, Kremenevsky und Filippov und von Filippov und Prokofjew.* Die Linie 2211 Å ( $^2P_{1/2}^0 \rightarrow ^4P_{1/2}$ ) ist in Emission bereits von Cornu<sup>1)</sup> und von Kayser und Runge<sup>2)</sup>, dann von Ruark<sup>3)</sup> und von Loyarte<sup>4)</sup> beschrieben worden. In Absorption wurde sie von Filippov und Prokofjew<sup>5)</sup> aufgefunden. Letztere Autoren haben versucht, den oberen Term dieser Linie noch durch eine weitere Absorptionslinie bei 2671 Å zu sichern, die (bei höherer Tl-Temperatur) von  $^2P_{3/2}^0$  ausgeht — ohne daß dies gelungen wäre. Auch Kwater, Kremenevsky und Filippov<sup>6)</sup>, die bei noch höheren Tl-Drucken arbeiteten, fanden keine entsprechende Linie.

Schon bei Kayser und Runge ist die Emissionsintensität der Linie 2211 Å mit (6) angegeben, dagegen ist eine Linie 2671 Å gar nicht verzeichnet.

Dies wurde nach unseren Ableitungen erklärt: Der Term  $6s(6p)^2\ ^4P_{1/2}$  ist wegen mitwirkender ( $jj$ )-Kopplung noch als  $6s6p_{1/2}\ 6p_{1/2}$  zu bezeichnen und deswegen von  $(6s)^2\ 6p_{3/2}\ ^2P_{3/2}^0$  nur unter einer simultanen Veränderung an zwei Elektronen erreichbar, wobei die Übergangswahrscheinlichkeit viel geringer ist. Die aufgefundene geringe Intensität dieser Linie ist also als Stütze unserer Deutung zu werten. — In Emission hat Ruark diese Linie bei 2671,10 Å beschrieben, die von Huppers<sup>7)</sup> zuerst gefunden wurde. Wenn dort die Intensitäten von 2671 und 2210 Å als gleich angegeben werden, bildet dies noch keinen Widerspruch zu den anderen Autoren oder zu unserer Deutung, denn die photographische Wiedergabe von 2210

<sup>1)</sup> A. Cornu, C. R. **100**, 1181, 1885. — <sup>2)</sup> H. Kayser u. C. Runge, Ann. d. Phys. **48**, 126, 1893. — <sup>3)</sup> A. E. Ruark, Journ. Opt. Soc. Amer. **11**, 199, 1925. — <sup>4)</sup> R. Loyarte, Phys. ZS. **30**, 923, 1929. — <sup>5)</sup> A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **85**, 647, 1933. — <sup>6)</sup> G. Kwater, N. Kremenevsky u. A. Filippov, C. R. de l'Acad. URSS. 1934, S. 111. — <sup>7)</sup> W. Huppers, ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 48, 1914.

gegen 2671 Å ist auf gewöhnlichen Platten um mehr als eine Zehnerpotenz schlechter.

Über der Grenze der Nebenserien von  $^2P_{1/2}^0$  aus, also jenseits 2029 Å, haben Kwater, Kremenewsky und Filippov eine „Bande“ beschrieben, die bei 2007 Å liegt und nach Violett abgeschattigt ist. Auf unseren Aufnahmen tritt diese deutlich hervor: bei geringem Tl-Druck erscheint eine mäßig scharfe Linie, bei höheren verbreitert diese sich nach kurzen Wellen hin und absorbiert alles Licht bis zu 1500 Å herab. Diese Linie zeigt also dasselbe Verhalten, das häufig bei Linien des  $I^b$ -Spektrums gefunden wurde,

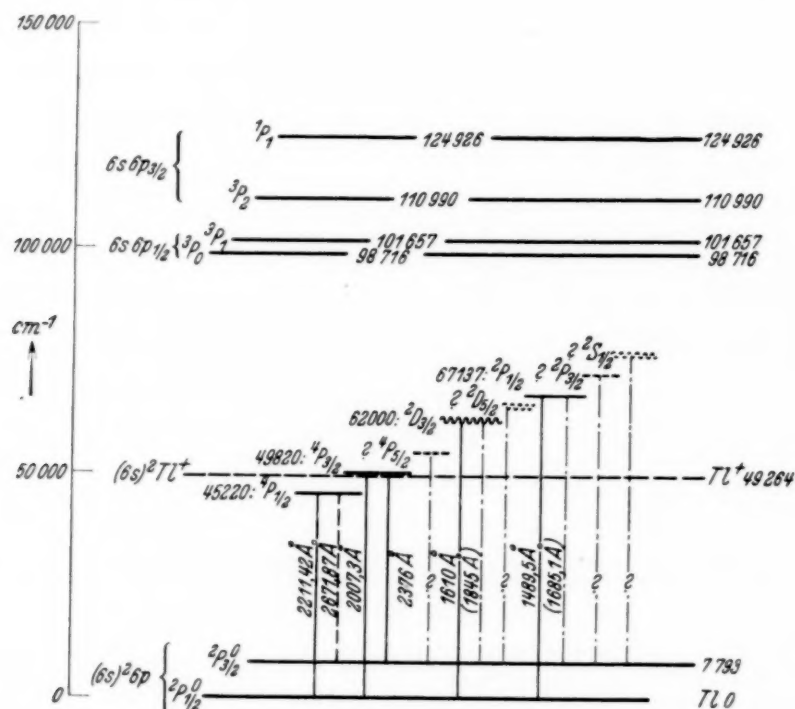


Fig. 2. Termschema des Tl  $I^b$ . Die Grenze des Tl I bei 49 264  $\text{cm}^{-1}$  ist gestrichelt eingezeichnet. Die „scharfen“ Tl  $I^b$ -Terme sind ausgezogen, die diffusen ~~~~~ wiedergegeben. Ein schwacher (von Ruark gefundener) Übergang bei 2671,87 Å ist gestrichelt, noch nicht gefundene, zu erwartende Linien sind strichpunktiert dargestellt.

die dicht über der Grenze einer Serie liegen und für die eine Autoionisation nur in geringem Grade (wegen Symmetrieverbot) auftritt, so z. B. bei Hg  $I^b$ : 833 Å. Wegen dieses Intensitätsverlaufs tragen wir kein Bedenken, von einer „Linie“ zu sprechen und nicht von einer „Bande“ und ihren Ursprung im  $I^b$ -Spektrum zu suchen. Wie oben erwähnt, ordnen wir 2207 Å dem Übergang  $^2P_{1/2}^0 \rightarrow ^4P_{3/2}$  ( $6s(6p)^2$ ) zu.

Dieser obere Term sollte nach (9b) auch von  $^2P_{3/2}^0$  angeregt werden, also in Absorption erscheinen, wenn thermisch genügend zahlreiche metastabile  $^2P_{3/2}^0$ -Tl-Atome angeregt werden. Kwater, Kremenewsky und

Filippov finden eine solche diffuse, violett abgeschattierte Linie bei 2376 Å, die wir demnach als Übergang  ${}^2P_{3/2}^0 \rightarrow {}^4P_{3/2}$   $6s(6p)^2$  deuten.

Ferner haben die genannten Autoren Linien bei 2205,5, 2169,5 und 2150,1 Å in der Absorption des heißen Tl-Dampfes beobachtet. Unser Termschema (Fig. 2), das die theoretischen Ableitungen und die Deutungen zusammenfaßt, erlaubt, daß in diesem Spektralgebiet (über 2000 Å) lediglich noch eine Absorptionslinie im heißen Tl-Dampf auftritt, und zwar  ${}^2P_{3/2}^6 \rightarrow {}^4P_{5/2}$ . Diese Linie dürfte viel schärfer sein als 2007 Å, da der Term  ${}^4P_{5/2}$  beträchtlich höher über  ${}^1S_0$  des Tl<sup>+</sup> liegt als  ${}^4P_{3/2}$  [ $6s(6p)^2$ ]; vielleicht ist es die bei 2205,5 Å beobachtete Linie. Möglicherweise sind die beiden Linien 2170 und 2150 Å durch Verunreinigungen verursacht. So stimmt die Linie 2169,5 Å innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit mit der Pb-Absorptionslinie 2170,00 Å überein, für die andere Linie läßt sich allerdings keine so einfache Deutung angeben.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie durchgeführt, wofür wir Herrn Geheimrat Haber und Herrn Prof. Jander zu Dank verpflichtet sind. Herrn Präsident Paschen danken wir für das fördernde Interesse, mit dem er diese Untersuchung begleitete. Die Linde-Gesellschaft unterstützte uns durch die Lieferung reinen Argons. Herrn Prof. Bodenstein danken wir für die Möglichkeit zur Beendigung dieser Arbeit.

(Aus dem Physik.-chem. Institut der Universität und dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin.)

## Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen.

### IX. Das Thalliumspektrum zwischen 900 und 600 Å aus der Anregung der $(5d)^{10}$ -Schale ( $\text{Tl I}^c$ ).

#### Anhang: Vergleich des $\text{Tl I}^c$ -Spektrums mit den Termen aus der ultraweichen Röntgenstrahlung.

Von H. Beutler und W. Demeter in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934.)

Auf dem Kontinuum einer He-Entladung werden in Tl-Dampf Absorptionslinien im Gebiet 900 bis 600 Å aufgefunden, deren Ursache in der Anregung der  $(5d)^{10}$ -Schale des neutralen Tl-Atoms  $(5d)^{10} (6s)^2 6p_{1/2}$  erblickt wird, weil diese Linien jenseits der Ablöseenergie eines 6 *p*- oder eines 6 *s*-Elektrons gelegen sind. In der Röntgennomenklatur liegt ein  $O_{\text{IV}, \text{V}}$ -Absorptionsspektrum vor. Um den Anschluß an die optischen Spektren zu betonen, wird das Spektrum als  $\text{Tl I}^c$  bezeichnet. — Die beobachteten Linien sind von sehr verschiedener Schärfe. Daraus wird abgeleitet, daß die angeregten Terme in ihrem Aufbau noch Mitwirkung von (*LS*)-Kopplung zeigen und daß der Zerfall der Terme  $((5d)^9 (6s)^2 6p_{1/2}) mp, mf$  leichter in  $(5d)^{10} (6s)^2 + \text{Elektron}$  als in  $(5d)^{10} 6s 6p_{1/2} + \text{Elektron}$  erfolgt, obgleich bei letzterem Prozeß weniger kinetische Energie der beiden Teilchen entsteht. Im Anhang werden die Terme  $O_{\text{IV}, \text{V}}$  aus der Röntgenemission, die den Übergang von Elektronen aus der  $(5d)^{10}$ -Schale ins Niveau der Leitungselektronen im festen Metall bedeuten, mit den Anregungsspannungen eines  $(5d)^{10}$ -Elektrons im gasförmigen Atom verglichen.

*Experimentelles.* Das zur Untersuchung verwendete Tl-Metall (Kahlbaum) wurde nach oberflächlicher Reinigung in ein Absorptionsrohr aus Quarz von 20 cm Länge eingebracht, das in die früher beschriebene Apparatur<sup>1)</sup> mit Hilfe von Übergangsstücken (Quarz zu Supraxglas) eingesetzt wurde. Das Quarzrohr wurde mittels Umwicklung mit Chromnickeldraht elektrisch auf etwa 750° C geheizt. Bei diesen Temperaturen findet schon eine beträchtliche Reaktion des Tl-Dampfes mit der Quarzwand statt. Da beim Erstarren von Tl-Tröpfchen am Quarz leicht ein Springen der Quarzwand auftritt, wurde das Thallium nach dem ersten Erhitzen dauernd in geschmolzenem Zustand gehalten (bei > 350° C).

Als Lichtquelle diente das He-Kontinuum aus einer schwach kondensierten Entladung in He von etwa 15 mm Druck. Im Gebiet von 1000

<sup>1)</sup> H. Beutler, ZS. f. Phys. **86**, 495, 1933.



bis 600 Å wurden bei Tl-Temperaturen über 700° einige deutliche Absorptionslinien aufgefunden (siehe Fig. 1). Ferner wurden Aufnahmen mit dem Viellinienspektrum des H<sub>2</sub> (etwa 900 bis 1660 Å) durchgeführt,

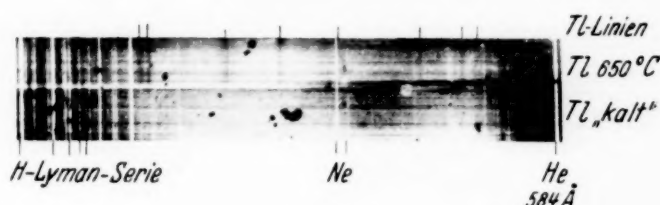


Fig. 1.

Tl-Absorptionslinien auf dem He-Kontinuum (unten: Vergleichsaufnahme).

auf denen aber nur die Absorption der Tl I<sup>b</sup>-Linie bei 1489 Å erkennbar war<sup>1)</sup>. — Die Vermessung der Platten erfolgte gegen Neon- und H-Lyman-Linien und ergab die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

Tabelle 1. Linien des Tl I<sup>c</sup>-Spektrums.

Schärfe	Intensität	$\lambda$	$\nu$ (in cm <sup>-1</sup> )
Scharf	(2) ?	890,9 ? Å	112 250
Diffus	(6)	887,1—884,1	112 730—113 100
"	(6)	881,2—878,7	113 500—113 800
Sehr diffus	(3)	827,5—823,2	120 900—121 500
Fast scharf	(2)	822,5	121 570
Diffus	(3)	785,5—784,5	127 300—127 470
Scharf	(2)	682,65	146 470
"	(0) ?	665,17 ?	150 340
"	(0)	651,42	153 510

*Deutung.* Die bei 800 bis 600 Å aufgefundenen Linien liegen weit jenseits der Grenze des Tl I-Spektrums (2029 Å) und auch jenseits der Grenzen des Tl I<sup>b</sup>-Spektrums (bei 1100 bis 900 Å). Für die Absorption ist also die Anregung noch fester gebundener Elektronen, als es 6 *p* und 6 *s* in der Tl-Atomhülle (5 *p*)<sup>6</sup> (5 *d*)<sup>10</sup> (6 *s*)<sup>2</sup> 6 *p* sind, anzunehmen.

Allerdings ist auch die gleichzeitige Anregung von zwei sehr locker gebundenen Elektronen, also von 6 *s* und 6 *p*, fähig, Absorptionslinien in diesem Gebiet zu verursachen. Folgende Übergänge wären nach der Theorie ( $\Delta l_1 = \pm 1$ ,  $\Delta l_2 = 0, 2$ ) zu erwarten:

$$\left. \begin{array}{l}
 6s6s6p \rightarrow \begin{array}{l} 6s7sms \\ 6s7smd \end{array} \quad \text{oder} \quad \rightarrow 6s6p\,mf, \quad \text{oder} \quad \rightarrow \begin{array}{l} 6s7p\,mf \\ 6s7p\,mp \end{array} \\
 \text{oder} \quad \rightarrow \begin{array}{l} 6s6d\,ms \\ 6s6d\,md \end{array} \quad \text{oder} \quad \rightarrow 6s5f\,mp.
 \end{array} \right\} (1)$$

<sup>1)</sup> Vgl. Teil VIII, Fig. 1b, die mit dieser Apparatur gewonnen wurde.



(Größenordnung 0,01 bis 0,001 zuzuordnen<sup>1</sup>). Weiterhin ist anzunehmen, daß der  $f$ -Wert für die Anregung eines  $(5d)$ -Elektrons in Tl  $(5d)^{10}(6s)^2 6p$  nicht um mehrere Zehnerpotenzen geringer als in Hg  $(5d)^{10}(6s)^2$  ist, wo er etwa 2 beträgt. D. h. also: aus der Anregung eines  $5d$ -Elektrons ist in Tl  $(5d)^{10}(6s)^2 6p$  eine stärkere Absorption zu erwarten als aus der Simultananregung von  $6s + 6p$ .

*Seriengrenzen:* Bei der Anregung eines  $5d$ -Elektrons des Grundzustandes des Thalliums findet der Übergang statt:

$$(5d)^{10}(6s)^2 6p_{1/2} \rightarrow (5d)^9(6s)^2 6p_{1/2} mp, mf,$$

da ein  $5d$ -Elektron optisch (gemäß  $\Delta l = \pm 1$ ) nur  $mp$  oder  $mf$  bilden kann. Die gemeinsame Grenze dieser Serien ist:

$$(5d)^9(6s)^2 6p_{1/2}.$$

Die Lage von Termen aus dieser Konfiguration ist nicht aus dem Tl-Funkenspektrum bekannt. Es ist aber möglich, eine Abschätzung durchzuführen, die sie innerhalb gewisser Grenzen einschränkt.

Zu diesem Zweck gehen wir von den Termen  $(5d)^9(6s)^2$  aus, deren Lage in dem Tl III-Spektrum von McLennan, McLay und Crawford<sup>2</sup>) bei 63084 und 81702  $\text{cm}^{-1}$  über  $(5d)^{10}6s^2S_{1/2}$  des  $\text{Tl}^{++}$  fixiert wurde. In der Fig. 2 sind diese Terme in bezug auf den Normalzustand des Tl berechnet und eingezeichnet. Für die Abschätzung der  $(5d)^9(6s)^2 6p$ -Terme setzen wir die Energie der Anlagerung  $(5d)^9(6s)^2 + 6p$  näherungsweise gleich der Energie aus  $(5d)^{10}(6s)^2 + 6p$  des Pb II-Spektrums — ein Verfahren, das sich des öfteren bewährt hat und das hier ebenso gute Werte liefern dürfte wie bei der Abschätzung der Hg I<sup>b</sup>-Terme aus dem Tl I-Spektrum. Die Analyse des Pb II-Spektrums von Gieseler<sup>3</sup>) gibt für die Anlagerungsenergien  $(^2P_{1/2})$  121256 und  $(^2P_{3/2})$  107186  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Beträge bringen wir in Fig. 2 von den  $(5d)^9(6s)^2 ^2D_{5/2, 3/2}$ -Werten des Tl III in Abzug und erhalten den Bereich von 155000 bis 188500  $\text{cm}^{-1}$  (über dem Grundterm  $^2P_{1/2}^0$  des Tl) für die wahrscheinliche Lage der Termgruppe aus der Konfiguration  $(5d)^9(6s)^2 6p$ . Mit Hilfe dieser Grenzen werden wir unten die Lage der Terme  $(5d)^9(6s)^2 6p mp$  des Tl I<sup>c</sup> mit Hilfe des Pb I-Spektrums abschätzen.

Zunächst sei die Natur der Terme betrachtet, welche die Seriengrenzen bilden. Nach der Theorie hat das Dublett  $(5d)^9 ^2D_{5/2, 3/2}$  verkehrte Term-

<sup>1</sup>) A. Filippov u. M. Kremenewsky, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 299, 1932. — <sup>2</sup>) J. C. McLennan, A. B. McLay u. M. F. Crawford, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 50, 1929. — <sup>3</sup>) H. Gieseler, ZS. f. Phys. **42**, 265, 1927.

lage; die Zufügung eines  $6 p_{1/2}$ -Elektrons liefert in  $(LS)$ -Kopplung Terme aus der Gruppe  ${}^1, {}^3P, D, F$  mit den  $J$ -Werten:

$$\begin{array}{l} \text{a) für } p_{1/2} + {}^2D: J = 2, 3; 1, 2, \\ \text{b) für } p_{3/2} + {}^2D: J = 4, 3, 2, 1; 3, 2, 1, 0. \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{a) für } p_{1/2} + {}^2D: J = 2, 3; 1, 2, \\ \text{b) für } p_{3/2} + {}^2D: J = 4, 3, 2, 1; 3, 2, 1, 0. \end{array}} \right\} \quad (3)$$

Einzelne Terme der Gruppe  $(5d)^9(6s)^2 6p$  waren im  $\text{Hg I}^b$ -Spektrum aufgetreten, und zwar  ${}^3P_2^1$ ,  ${}^1P_1^0$ ,  ${}^3P_1^0$  und  ${}^3D_1^0$ , die wegen ihrer Energiewerte und ihrer unterschiedlichen Schärfe recht gut nach der  $(LS)$ -Kopplung beschrieben werden konnten. Deshalb glauben wir guten Grund zu haben, auch die Terme aus  $(5d)^9(6s)^2 6p$  im  $\text{Tl}^+$  („ $\text{Tl II}^b$ “) als ein  $(LS)$ -Multipllett anzusehen, das „verkehrte“ Term Lage hat. In Analogie zum  $\text{Hg I}^b$  kann für die Zuordnung der Einzeltermine  ${}^1, {}^3P^0$ ,  $D^0$ ,  $F^0$  zu den Grenzen  ${}^2D_{3/2}$  bzw.  ${}^2D_{5/2}$  das Schema von Hund<sup>2)</sup> angenommen werden:

$$\begin{array}{l} {}^2D_{3/2}: {}^3P_0 \quad {}^3P_1 \quad {}^3D_1 \quad {}^2D_2 \quad {}^3F_2 \quad {}^3F_3 \quad \left. \vphantom{{}^2D_{3/2}: {}^3P_0 \quad {}^3P_1 \quad {}^3D_1 \quad {}^2D_2 \quad {}^3F_2 \quad {}^3F_3} \right\} \\ {}^2D_{5/2}: {}^1P_1 \quad {}^3P_2 \quad {}^1D_2 \quad {}^3D_3 \quad {}^1F_3 \quad {}^3F_4 \quad \left. \vphantom{{}^2D_{5/2}: {}^1P_1 \quad {}^3P_2 \quad {}^1D_2 \quad {}^3D_3 \quad {}^1F_3 \quad {}^3F_4} \right\} \end{array} \quad (4)$$

Bei unserer Absorption findet noch eine Auswahl dahingehend statt, daß — wie in  $\text{Tl I}^b$  — das liegenbleibende  $6p$ -Elektron lediglich im Zustand  $6 p_{1/2}$  auftritt, da  $6 p_{3/2}$  thermisch bei den angewandten Versuchsbedingungen zu selten erreicht wird. Es sind dadurch nur vier Terme [von den zwölf möglichen (siehe (3))] als Seriengrenzen unserer Absorptionslinien zu erwarten, von denen zwei ( $J = 2$  und  $3$ ) zu  ${}^2D_{5/2}$ , die beiden anderen ( $J = 1$  und  $2$ ) zur höheren Gruppe mit  ${}^2D_{3/2}$  als Rumpf gehören.

Ein Versuch, die Terme aus (4) zu benennen, die bei Mitwirkung von  $(jj)$ -Kopplung als  $6 p_{1/2}$  (im Gegensatz zu  $6 p_{3/2}$ ) aufgefaßt werden können, liefert:

$$\begin{array}{l} (5d)^9 {}^2D_{5/2} + 6 p_{1/2} - {}^3P_2 \text{ und } {}^1F_3 \\ (5d)^9 {}^2D_{3/2} + 6 p_{1/2} - {}^3P_1 \text{ (oder } {}^3D_1) \text{ und } {}^3F_2 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} (5d)^9 {}^2D_{5/2} + 6 p_{1/2} - {}^3P_2 \text{ und } {}^1F_3 \\ (5d)^9 {}^2D_{3/2} + 6 p_{1/2} - {}^3P_1 \text{ (oder } {}^3D_1) \text{ und } {}^3F_2 \end{array}} \right\} \quad (5)$$

bei Annahme von verkehrter Lage der Singulett-Tripletterme, als Präzisierung von (4). Diese vier Terme sind also die Grenzen der in  $\text{Tl I}^c$  zu erwartenden Absorptionsserien, deren Lage oben zu  $155000$  bis  $188500 \text{ cm}^{-1}$  (bezogen auf den Grundzustand des  $\text{Tl}$ ) abgeschätzt wurde.

*Anregungsschema.* Zu den Termen  $(5d)^9(6s)^2 6 p_{1/2}$  addiert sich in der Absorption, welche die  $(5d)^{10}$ -Schale erfaßte, ein  $mp$ - oder  $mf$ -Elektron. Wir betrachten zunächst den Übergang  $5d \rightarrow mp$ .

<sup>1)</sup> F. Paschen, Ann. d. Phys. **6**, 47, 1930; T. Takamine u. T. Suga, Inst. Phys. and Chem. Research. Sci. Papers **13**, 1, 1930. — <sup>2)</sup> F. Hund, Linienspektren. Berlin, J. Springer, 1927. Fig. 34.



Die  $J$ -Zahlen der Terme, die so entstehen, sind aus (3a) ableitbar nach folgendem Schema:

$$(3) \quad \left. \begin{aligned} 2 \text{ und } 3 + m p_{1/2, 3/2} &\rightarrow J = \begin{matrix} 3/2, 5/2; & 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \\ & = 5/2, 7/2; & 3/2, 5/2, 7/2, 9/2; \end{matrix} \\ 1 \text{ und } 2 + m p_{1/2, 3/2} &\rightarrow J = \begin{matrix} 1/2, 3/2; & 1/2, 3/2, 5/2, \\ & = 3/2, 5/2; & 1/2, 3/2, 5/2, 7/2. \end{matrix} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Optische Kombination vom Grundzustand  $2P_{1/2}^0$  erfolgt zu den Termen mit  $J$ -Werten  $1/2$  und  $3/2$ ; also vier Linien ( $J = 1/2 \rightarrow J = 1/2$ ) und sieben Linien ( $J = 1/2 \rightarrow J = 3/2$ ) sind möglich. Die Angaben von ( $LS$ )-Werten zu den Termen mit  $m > 7$  in  $mp$  ist nicht möglich, weil diese Terme eine vorwiegende ( $jj$ )-Kopplung besitzen. Lediglich für  $m = 6$ , die niedrigste Gruppe angeregter  $\text{TI I}^c$ -Terme, könnte man daran denken, ( $LS$ )-Symbole zu verwenden.

In der tiefsten Gruppe ist das Pauli-Verbot wirksam, da ein neues äquivalentes Elektron zu dem vorhandenen  $6 p_{1/2}$  aus  $5 d_{3/2}$  gebildet werden konnte. Zwei beliebige  $p_{1/2}$ -Elektronen können zu  $3P_0$  und  $3D_1$  zusammentreten, für gleiches  $m$  fällt bei  $(p_{1/2})^2$  der Term  $3D_1$  aus. Bei uns fallen also die Terme aus, die aus  $(5 d)^9 2D_{3/2, 5/2} + (6 p_{1/2})^2 3D_1$  gebildet werden. In ( $jj$ )-Kopplung sind das:

$$2D_{3/2, 5/2} + 3D_1 \rightarrow J = 1/2, 3/2, 5/2; \quad 3/2, 5/2, 7/2.$$

Bei dieser Gruppe sind drei Terme (mit  $J = 1/2$  oder  $3/2$ ), die wir oben als durch Absorption erreichbare Terme mitgezählt haben. Es bleiben also von der niedrigsten Gruppe acht Terme (drei mit  $J = 1/2$  und fünf mit  $J = 3/2$ ) übrig, die Absorptionslinien erzeugen können, für jedes höhere  $mp$  ( $m > 7$ ) in  $(5 d)^9 (6 s)^2 6 p mp$  sind elf Absorptionslinien zu erwarten.

Der Abschätzung nach haben wir auf den Aufnahmen gerade die Terme der niedrigsten Gruppe erfaßt. Die Terme dieser Gruppe  $(5 d)^9 (6 s)^2 (6 p)^2$  sind auch ableitbar, indem man zunächst  $(6 p)^2$  zusammenfaßt und ein  $d$ -Elektron [für  $(5 d)^9$ ] hinzufügt,

$$(6 p)^2 + d \rightarrow 3P_{0,1,2}; 1D_2; 1S_0 + d_{3/2, 5/2} = 4, 2P, D, F; 2S, P, D, F, G; 2D.$$

Von diesen Termen fehlt ein Teil in der Absorption, da das unveränderte  $6 p$ -Elektron nur in  $J = 1/2$  auftritt. Es sind nur die Terme aus  $(6 p)^2$  für  $(6 p_{1/2} 6 p_{1/2})$  und  $(6 p_{1/2} 6 p_{3/2})$  erreichbar. Nach den Ableitungen in  $\text{TI I}^b$  fallen dadurch die Terme  $(6 p)^2$ ,  $3P_2$  und  $1S_0$  fort. Es bleiben übrig:

$$(6 p)^2 + d \rightarrow 3P_{0,1} \text{ und } 1D_2 + D_{5/2, 3/2}.$$

Die Einzelzuordnung von ( $LS$ )-Multiplettermen zu diesem Teil der Gruppe  $(6 p)^2$  ist nicht durchführbar, bevor die relative Lage der Terme



*Diffusität der Terme.* Die Beobachtung ergab, daß die im Gebiet 1000 bis 600 Å auftretenden Absorptionslinien von sehr verschiedener Schärfe sind: zwei sind sehr scharf, die übrigen breit und verwaschen. Als Deutung für dies Verhalten ist wie beim Tl I<sup>b</sup>-Spektrum die unterschiedliche Lebensdauer der angeregten Terme anzunehmen, die durch die Möglichkeit eines Zerfalls in ein Ion und ein Elektron bedingt wird.

Infolge der Lage der I<sup>c</sup>-Terme über den Grenzen sowohl des Tl I als auch des Tl I<sup>b</sup>-Spektrums ist an einen Zerfall in die Kontinua über diesen beiden Seriengrenzen zu denken. Da die I<sup>b</sup>-Grenzen nur um 2 bis 8 Volt niedriger liegen als die beobachteten I<sup>c</sup>-Terme, die Tl I-Grenze dagegen um 9 bis 14 Volt niedriger, wäre aus rein energetischen Gründen der Zerfall in das I<sup>b</sup>-Kontinuum bevorzugt; denn mit wachsender Höhe über der Seriengrenze nimmt meistens die Intensität des Kontinuums ab, die für die Zerfallsgeschwindigkeit einen Faktor bildet.

Dieser Zerfall würde nach dem Schema erfolgen:

$$(5d)^9(6s)^26pmp \rightarrow (5d)^{10}6s6p + \text{Elektron.}$$

Da die beobachtete Diffusität der I<sup>c</sup>-Terme keine monotone Funktion ihrer energetischen Lage über den I<sup>b</sup>-Grenzen ist, müssen noch besondere Auswahlregeln aus den Symmetriebedingungen für die Diffusität maßgebend sein. Diese Symmetrieeigenschaften sind nach Shenstone<sup>1)</sup> die Quantenzahlen  $L$ ,  $S$ ,  $J$  und die Spiegelungseigenschaft „gerade“ (bzw. „ungerade“), derart, daß Terme jenseits einer Grenze dann zerfallen, wenn zu dieser Grenze Serien diskreter Terme von gleicher Symmetrie konvergieren. Wir untersuchen deshalb die Eigenschaften der Serien, die zu den Tl I<sup>b</sup>-Grenzen  $(5d)^{10}6s6p$  laufen:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } (5d)^{10}6s6p + ms \rightarrow \text{„ungerade“ Terme } m^{2,4}P^0, \\ \text{II. } (5d)^{10}6s6p + mp \rightarrow \text{„gerade“ Terme } m^{2,4}S, m^{2,4}P, m^{2,4}D, \\ \text{III. } (5d)^{10}6s6p + md \rightarrow \text{„ungerade“ Terme } m^{2,4}P^0, mD^0 \text{ und } mF^0, \\ \text{IV. } (5d)^{10}6s6p + mf \rightarrow \text{„gerade“ Terme } m^{2,4}D, mF, mG. \end{array} \right\} (7)$$

Andererseits sind sämtliche durch Absorption in Tl I<sup>c</sup> erreichbaren Terme gerade Terme:

$$5d^9(6s)^26p + mp \rightarrow {}^{2,4}S, P, D, F$$

oder

$$5d^9(6s)^26p + mf \rightarrow {}^{2,4}S, P, D, F.$$

<sup>1)</sup> A. G. Shenstone, Phys. Rev. **38**, 873, 1931.

Zu allen diesen „geraden“ Serien in  $\text{TI I}^c$  sind „gerade“ Serien mit gleichen  $L$ -Werten (und gleicher Multiplizität) aufzufinden, die nach (7) zu den dicht unter den Termen liegenden  $\text{TI I}^b$ -Grenzen konvergieren. Für die unterschiedliche Diffusität der Terme des  $\text{TI I}^c$  ist also auf diesem Wege keine Ursache in einer Verschiedenheit der Symmetriezahlen aufzuweisen.

Es scheint demnach eine „Autoionisation“ durch Zerfall ins  $\text{I}^b$ -Kontinuum überhaupt nicht häufig stattzufinden — jedenfalls scheint sie nicht die Diffusität der  $\text{I}^c$ -Terme zu beherrschen. Wir müssen deshalb die Bedingungen untersuchen, die einen Zerfall ins Kontinuum der entfernteren Seriengrenze ( $\text{TI I}$ ) ermöglichen nach:

$$(5d)^9(6s)^2 6p mp \rightarrow (5d)^{10}(6s)^2 + \text{Elektron.}$$

Zur Grenze  $(5d)^{10}(6s)^2 ({}^1S_0 \text{ Grundterm des } \text{TI}^+)$  laufen die Serien:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } (5d)^{10}(6s)^2 + ms - \text{„gerade“ } m {}^2S\text{-Terme,} \\ \text{II. } (5d)^{10}(6s)^2 + mp - \text{„ungerade“ } m {}^2P^0\text{-Terme,} \\ \text{III. } (5d)^{10}(6s)^2 + md - \text{„gerade“ } m {}^2D\text{-Terme,} \\ \text{IV. } (5d)^{10}(6s)^2 + mf - \text{„ungerade“ } m {}^2F^0\text{-Terme.} \end{array} \right\} \quad (8)$$

Die in Absorption in  $\text{TI I}^c$  erreichbaren „geraden“ Terme finden also nur „gerade“  $mS$ - und  $mD$ -Terme unterhalb der Seriengrenze vor. Lediglich  $mS$ - und  $mD$ -Terme des  $\text{TI I}^c$  können also in dies Kontinuum zerfallen und diffus werden, die  $mP$ - und  $mF$ -Terme sind beträchtlich stabiler und bleiben scharf, weil lediglich  $mP^c$ - und  $mF^0$ -Terme zur Grenze  ${}^1S_0$  konvergieren.

Nach dem Auftreten relativ scharfer Linien in unserem Gebiet scheinen die  $\text{TI I}^c$ -Terme mit Vorzug in den Grundzustand des  $\text{TI}$ -Ions zu zerfallen, viel weniger schnell in den energetisch näher gelegenen, angeregten Term des Ions. Aus dem Vergleich der Zerfallsmöglichkeiten:

$$(5d)^9(6s)^2 6p mp \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow (5d)^{10}(6s)^2 + \text{Elektron} \\ \rightarrow (5d)^{10} 6s 6p + \text{Elektron} \end{array} \right.$$

sind die Elementarprozesse beider Umlagerungen erkennbar: Bei der Bildung von  $(5d)^{10}(6s)^2 \text{ TI}^+$  wird das  $mp$ - (oder  $6p$ )-Elektron abdissoziiert und das diesem benachbarte  $6p$ - (oder  $mp$ )-Elektron fällt in die  $5d$ -Schale zurück. Bei der Bildung von  $(5d)^{10} 6s 6p$  müßte hingegen mit der Abtrennung des  $mp$ -Elektrons ein  $6s$ -Elektron [der abgeschlossenen  $(6s)^2$ -Schale] in die  $5d$ -Schale übergehen, während  $6p$  unverändert bleibt; hierbei können auch die Bewegungen von  $6s$  und  $mp$  vertauscht angenommen werden. Es ist plausibel, daß die Kopplung zwischen  $6s$  und  $mp$  viel geringer ist als zwischen  $6p$  und  $mp$ , daß also ein Simultansprung unter



Bildung von  $(5d)^{10}(6s)^2$  häufiger auftreten kann als ein solcher, der zu  $(5d)^{10}6s6p$  führt.

Dieses Verhalten, das aus den beobachteten Termschärfen abgeleitet werden kann, wird auffallend bei einem Vergleich mit dem Hg I<sup>b</sup>-Spektrum. Dort findet mit Sicherheit der Zerfall  $(5d)^9(6s)^2mp \rightarrow (5d)^{10}6s + \text{Elektron}$  statt; ein anderer ist energetisch nicht möglich. Die Kopplung zwischen  $6s$  aus  $(6s)^2$  und  $mp$  ist also hinreichend stark zum Zerfall durch Autoionisation. Allerdings ist bei Hg I<sup>b</sup> der energetische Bereich für die diffusen Terme über der Ionisierungsgrenze geringer als in Tl I<sup>c</sup>.

Es geht aus der Verschiedenheit der Diffusität ferner hervor, daß die I<sup>c</sup>-Terme der Gruppe  $(5d)^9(6s)^2(6p)^2$  noch recht gut die Eigenschaften  $L$  (nach  $LS$ -Kopplung) zeigen, denn für die reinen  $J$ -Zahlen der Terme wäre keine Verschiedenheit der Zerfallsgeschwindigkeit in das Kontinuum des Tl I (oder Tl I<sup>b</sup>) ableitbar.

*Anhang: Beziehung des Tl I<sup>c</sup>-Spektrums zu den Termen aus der „ultraweichen“ Röntgenstrahlung.*

Das Absorptionsspektrum des Tl-Dampfes ist in dieser Untersuchung experimentell soweit verfolgt worden, daß gerade der Anschluß von den neuen Termen zu den von Siegbahn und Magnusson<sup>1)</sup> soeben aus den „ultraweichen“ Röntgenspektren aufgefundenen Termen hergestellt wird.

Die Festlegung der Terme der O-Schale des Tl-Metalls wurde dort so ausgeführt, daß die Energiewerte der Linien  $N - O$  von dem Werte des  $N_{VI}$ -Niveaus subtrahiert wurden. Der Absolutwert des  $N_{VI}$ -Niveaus seinerseits wurde aus dem Anschluß der  $(N - M)$ -Übergänge an eine Kante des Röntgenabsorptionsspektrums gewonnen. Es geht also in die Berechnung der Energie der O-Terme die gesamte Unsicherheit  $\Delta E$  ein, die in der Vermessung des viel höheren Energiebetrages der kurzwelligen Kante besteht.

Nach Siegbahn und Magnusson<sup>1)</sup> haben die Tl-Linien die Energiewerte:

	$\nu/R$	cm-1	Optische Bezeichnung
$N_{VI} - O_V \dots\dots$	8,062	884 720	$4f_{5/2} - 5d_{5/2}$
$N_{VI} - O_{IV} \dots\dots$	7,901	867 000	$4f_{5/2} - 5d_{3/2}$
$N_{VII} - O_V \dots\dots$	7,740	849 330	$4f_{7/2} - 5d_{5/2}$

Diese Differenzen werden an den Absolutwert für das  $N_{IV}$ -Niveau von  $\nu/R = 8,70$  angeschlossen; für den Wert dieses Terms hatte Coster<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **89**, 559, 1934. —

<sup>2)</sup> D. Coster, Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik II, S. 2058ff.

den Betrag  $\nu/R = 10,0$  aufgefunden. Wir stellen die Werte, die Siegbahn und Magnusson aus dem Anschluß an  $\nu/R = 8,70$  ableiten, denen gegenüber, die unter Benutzung von Costers  $\nu/R = 10,0$  folgen:

	$\nu/R$ Siegbahn	$\nu/R$ Coster			Nach Siegbahn cm <sup>-1</sup>	Nach Coster cm <sup>-1</sup>
$N_{VI}$	[8,70]	[10,00]	$O_{IV}$	$(5d)_{3/2}^9$	88 890	231 550
$N_{VII}$	8,38	9,68	$O_V$	$(5d)_{5/2}^9$	71 330	213 990
$O_{IV}$	0,81	2,11	$\Delta\nu$		17 560	
$O_V$	0,65	1,95				

Diese Termwerte bedeuten die Energiebeträge, die erforderlich sind, um ein Elektron aus der  $(5d)^{10}$ -Schale in den Zustand eines „Leitungselektrons“ im Tl-Metall überzuführen, wobei das eine Mal eine  $(5d)_{3/2}^9$ -, das andere Mal eine  $(5d)_{5/2}^9$ -Schale zurückbleibt.

Es ist nun von Interesse, einen Vergleich dieser Zahlen mit den Werten durchzuführen, die sich für die Überführung eines Elektrons von den gleichen Stellen der  $(5d)^{10}$ -Schale nach den optischen Niveaus des gasförmigen Atoms ergeben, denn die Zustände erlaubter kinetischer Energie im Kristallgitter entsprechen nach der Sommerfeldschen Theorie der Metalle angenähert den ersten freien Quantenbahnen über der Atom-Oberfläche im Gaszustand.

Die Ionisierungsgrenzen für die Ablösung eines  $5d$ -Elektrons aus dem neutralen Atom berechneten wir zu 155700 bis 188400 cm<sup>-1</sup>, also zu 80000 bis 100000 cm<sup>-1</sup> höher als die Werte, die Siegbahn und Magnusson angeben. Die Ionisierung des Atoms entspricht aber auch nicht dem Auftreten der Röntgenabsorptionskante, denn in dieser wird das Elektron aus tieferer Schale nicht ins Unendliche, sondern ins Niveau der Leitungselektronen befördert. Die ersten Linien fanden wir für den Übergang  $5d_{5/2} \rightarrow 6p$  im Atom bei 113000 und 113500 cm<sup>-1</sup>, und dieser Wert ist mit 88890 bzw. 71330 cm<sup>-1</sup> im festen Metall zu vergleichen.

Die Diskrepanz von 24000 cm<sup>-1</sup> kann reell sein, sie wäre dann ein Maß für die Verschiedenheit, welche die freien Elektronenbahnen im Atom und die Zustände im Metall aufweisen. Die Beobachtungsgenauigkeit der Röntgenterme reicht aber nicht hin, um diese Differenz zu sichern. In dem als Bezugsniveau verwendeten  $N_{VI}$ -Term von Siegbahn brauchte nur ein Fehler von 0,22  $\nu/R$  enthalten zu sein, um die Differenz zum Verschwinden zu bringen. Dann würde  $N_{VI} = 8,92 \nu/R$  — gegenüber dem Wert 8,70 von Siegbahn und dem Wert 10,0 von Coster — betragen.

Die Aufspaltung der Niveaus  $^2D_{3/2} - ^2D_{5/2}$  in  $(5d)^9(6s)^2$  des  $Tl^{++}$  beträgt  $18\,618\text{ cm}^{-1}$ ; die entsprechenden Niveaus  $O_{IV} - O_V$  sind  $17\,560\text{ cm}^{-1}$  voneinander getrennt. Daß die Anregung  $(5d)^{10}6s \rightarrow (5d)^9(6s)^2$  in Tl III Energiewerte  $\Delta\nu = 63\,084$  bzw.  $81\,702\text{ cm}^{-1}$  erfordert gegenüber  $O_V = 71\,330$  und  $O_{VI} = 88\,890\text{ cm}^{-1}$ , ist eine nahe Übereinstimmung, die vielleicht auf Zufall beruht. Denn die freien, zweifach positiv geladenen Ionen weisen wohl ein stark von den Metallionen im Gitter abweichendes Feld auf, auch wenn im Tl-Kristall zwei Elektronen als Leitungselektronen abgespalten sein sollten.

Die Genauigkeit der Werte, die für einen solchen Vergleich der Atome und der festen Metalle nötig ist, kann kaum aus kurzwelligen Röntgenspektren gewonnen werden. Es wurden deshalb Versuche eingeleitet, um die Absorptionsspektren der Metalle, die den  $I^b$ - bzw.  $I^c$ -Spektren der Atome entsprechen, direkt aufzunehmen.

Die Experimente zu dieser Arbeit wurden im Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie in Berlin-Dahlem durchgeführt; wir sind dafür Herrn Geh.-Rat Haber und Herrn Prof. G. Jander zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Bodenstein danken wir für die Ermöglichung der Beendigung dieser Arbeit. Herr Präsident Paschen förderte uns durch sein stetiges Interesse. Der Linde-Gesellschaft danken wir für die Überlassung des reinen Heliums.

## Über die optischen Konstanten dünner Metallschichten im langwelligen Ultrarot.

Von **Wilhelm Woltersdorff** in Berlin.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Juli 1934.)

### *Inhaltszusammenfassung.*

Im Anschluß an eine Arbeit von H. Murmann<sup>1)</sup>, der die Durchlässigkeit dünner Metallschichten für den Wellenbereich von 25 bis 100  $\mu$  untersucht und dabei Übereinstimmung mit der aus der Maxwell'schen Theorie abgeleiteten Beziehung  $D = \left(1 + \frac{2\pi}{c} \sigma d\right)^{-2}$  gefunden hat, wurden in dieser Arbeit im gleichen Spektralgebiet Messungen des Reflexionsvermögens dünner Metallschichten vorgenommen, um zu klären, ob auch in bezug auf das Reflexionsvermögen der theoretisch erwartete Sachverhalt durch das Experiment bestätigt wird. Für  $R$  gilt in diesem Fall die Beziehung  $R = \left(1 + \frac{c}{2\pi\sigma d}\right)^{-2}$ . (Es ist  $d$  Schichtdicke,  $\sigma$  spezifische elektrische Leitfähigkeit,  $c$  Lichtgeschwindigkeit in Volt.)  $R$  und  $D$  sind also für die Metalle bei genügend dünner Schicht im langwelligen Ultrarot unabhängig von der Wellenlänge und quantitativ errechenbar aus dem Produkt aus elektrischer Leitfähigkeit und Schichtdicke. Dasselbe gilt auch für das Absorptionsvermögen  $A = 1 - D - R$ . Für  $A$  ergibt sich ein Maximum von 50% bei einer für jedes Metall charakteristischen Dicke. Aus den Formeln für  $R$  und  $D$  folgt  $\sqrt{R} + \sqrt{D} = 1$ . Das Experiment bestätigt die Forderungen der Theorie, soweit die Untersuchungen sich auf Metalle mit ausgesprochen guter Leitfähigkeit (Ag, Al, Au) beziehen und die verwendeten Schichtdicken oberhalb einer vom Material abhängigen Grenzdicke liegen.

Die auftretenden Abweichungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: 1. Anomalie der „dünnsten Schichten“, 2. Anomalie der „schlechten Leiter“. Es wird versucht, beide Arten der beobachteten Abweichungen aus der Existenz einer Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  der Metalle zu erklären. Dabei werden für  $\epsilon$  einige Werte in der Größenordnung 500 bis 1000 angegeben.

Undurchsichtige Al- und Sn-Schichten erweisen sich im ganzen ultraroten Spektralbereich als gutes Spiegelmaterial.

*1. Theoretische Abhängigkeit des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit von der Schichtdicke und den optischen Konstanten.* Durch M. Czerny

<sup>1)</sup> H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 741, 1929.



und R. B. Barnes<sup>1)</sup> war der Verlauf des Reflexionsvermögens einer absorbierenden Substanz mit der Schichtdicke  $d$  bei bekannten  $n$  und  $k$  aus der Maxwellschen Theorie abgeleitet worden. Es ergab sich dabei die Beziehung

$$R = \frac{(e^\beta - e^{-\beta})^2 + 4 \sin^2 \alpha}{(e^\beta - R_\infty e^{-\beta})^2 + 4 R_\infty \sin^2 (\alpha + \psi)} \cdot R_\infty,$$

wobei

$$R_\infty = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}; \quad \alpha = \frac{2\pi n d}{\lambda}; \quad \beta = \frac{2\pi k d}{\lambda}; \quad \operatorname{tg} \psi = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1};$$

$\lambda$  Wellenlänge in Luft. Diese Formel hat als Voraussetzung eine planparallele Schicht des betrachteten Materials, eine senkrecht einfallende ebene Welle und die Annahme, daß das umgebende Medium die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon = 1$  besitzt. Für Metalle lassen sich im langwelligen Ultrarot  $n$  und  $k$ , wie P. Drude aus der Maxwellschen Theorie abgeleitet hat, angeben durch:

$$n^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{4\sigma^2 \tau^2 + \varepsilon^2} + \varepsilon); \quad k^2 = \frac{1}{2} (\sqrt{4\sigma^2 \tau^2 + \varepsilon^2} - \varepsilon).$$

Dabei ist  $\sigma$  die elektrostatisch gemessene Leitfähigkeit der Metalle,  $\varepsilon$  ihre Dielektrizitätskonstante und  $\tau$  die Schwingungsdauer der eingestrahlten Welle.  $\varepsilon$  ist nach P. Drude und M. Planck im ultraroten Spektralgebiet infolge der großen Werte von  $\sigma$  gegenüber  $\sigma\tau$  zu vernachlässigen, wenigstens bei Wellenlängen  $\lambda > 4\mu$ , wie E. Hagen und H. Rubens durch ihre Messungen bestätigt haben. Daraus ergibt sich die bekannte Beziehung  $n = k = \sqrt{\sigma\tau}$ . M. Czerny und R. B. Barnes haben dieses Resultat in ihre Formel eingeführt und für einige Metalle das Reflexionsvermögen bei 25 und 50  $\mu$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke berechnet. Ebenso haben sie mit diesen Werten die Durchlässigkeit auf Grund einer Formel berechnet, die von L. Kellner und M. Czerny<sup>2)</sup> schon früher unter denselben Voraussetzungen und mit demselben Gültigkeitsbereich wie die obige Reflexionsformel angegeben war. Wie aus den von ihnen angegebenen Ergebnissen<sup>3)</sup> zu entnehmen ist, tritt für alle Metalle die maximale Reflexion schon bei

<sup>1)</sup> M. Czerny und R. B. Barnes, Phys. Rev. **38**, 338, 1931. —

<sup>2)</sup> L. Kellner, geb. Sperling, ZS. f. Phys. **56**, 215, 1929; M. Czerny, ebenda **65**, 600, 1930. — <sup>3)</sup> Die dort in Fig. 4 mit  $E$  bezeichnete Reflexionskurve ist infolge von Rechenfehlern falsch. Die dazu in Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerte müssen in folgender Weise korrigiert werden:

$$n = k = 10.$$

$d$	$R$	$d$	$R$	$d$	$R$
0,0398	11,1	0,1594	45,0	0,637	78,0
0,0797	25,2	0,318	63,9	0,797	81,2

Schichtdicken ein, die noch weit kleiner als die benutzten Wellenlängen sind. Da aber bei meinen Betrachtungen nur der Anstieg der Reflexionskurve von 0 bis zum maximalen Betrag interessiert, ist es erlaubt, in der von M. Czerny und R. B. Barnes angegebenen Formel die Größen  $e^{\beta}$  und  $\sin \alpha$  in Reihen zu entwickeln. Ihr Argument  $2\pi n \frac{d}{\lambda}$  ist bei den bestehenden Größenbeziehungen zwischen  $n$ ,  $d$  und  $\lambda$  kleiner als 1, selbst in dem ungünstigen Fall, der etwa durch eine Silberschicht nahezu maximaler Reflexion (siehe Tabelle 1 bei Czerny und Barnes) dargestellt wird. Aus rechentechnischen Gründen empfiehlt es sich, nicht bei der oben gegebenen Endformel diese Operation anzufangen, sondern in einem früheren Stadium der Ableitung anzusetzen, und zwar bei der Beziehung, die M. Czerny und R. B. Barnes in ihrer Arbeit mit 3 bezeichnen. Die Rechnung sei zunächst ganz allgemein für jede Substanz bis zur zweiten Potenz der Reihenentwicklung angegeben. Die Ausgangsformel lautet:

$$R = \frac{(e^{2\beta} + e^{-2\beta} - 2 \cos 2\alpha) ([1 - n^2 + k^2]^2 + 4n^2 k^2)}{e^{2\beta} [(1+n)^2 + k^2]^2 + e^{-2\beta} [(1-n)^2 + k^2]^2 - 2 \cos 2\alpha [(1-n^2 - k^2)^2 - 4k^2] - 2 \sin 2\alpha [4k(1-n^2 - k^2)]} \quad (a)$$

Die Reihenentwicklung ergibt:

$$R = \frac{[(1 - (n^2 - k^2))^2 + 4n^2 k^2] \left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}{1 + 4nk \frac{\pi d}{\lambda} + (1 + 2(k^2 - n^2) + (n^2 + k^2)^2) \left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2} \quad (b)$$

Im langwelligen Ultrarot ist für Metalle  $n = k = \sqrt{\sigma \tau}$ . Daher wird aus dem Ausdruck (b) unter Berücksichtigung, daß  $n^4 = \sigma^2 \tau^2 \gg 1$  ist:

$$R = \frac{(1 + 4n^4) \left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2}{1 + 4n^2 \frac{\pi d}{\lambda} + (1 + 4n^4) \left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2} \quad (c)$$

$$= \frac{1}{\left(1 + \frac{c}{2\pi d \sigma}\right)^2} \quad (d)$$

Die Formel (d)<sup>1)</sup> gibt an, daß das Reflexionsvermögen dünner Metallschichten unabhängig von der Wellenlänge ist und sich quantitativ aus dem

<sup>1)</sup> Führt man die Reihenentwicklung bis zur vierten Potenz durch, so erhält man die Formel

$$R = \frac{\left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2 (1 + 4n^4)}{1 + 4n^2 \frac{\pi d}{\lambda} + (1 + 4n^4) \left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^2 + \frac{16}{3} n^2 \left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^3 + \frac{4}{3} 8n^4 \left(\frac{\pi d}{\lambda}\right)^4}$$

Produkt  $d\sigma$  berechnen läßt. Sie hat also genau dieselben Bestimmungsstücke wie die von H. Murmann angegebene Durchlässigkeitsformel

$$D = \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi d\sigma}{c}\right)^2} \quad (e)$$

$R$  und  $D$  lassen sich durch einen sehr einfachen Ausdruck zueinander in Beziehung setzen. Es ist

$$\sqrt{R} + \sqrt{D} = 1. \quad (e')$$

Die Fig. 1 gibt den Verlauf von  $D$  und  $R$  wieder. Ihr Gültigkeitsbereich ist nach wachsenden  $d\sigma$ -Werten durch die Voraussetzung beschränkt, daß  $d$  so klein gegen  $\lambda$  ist, daß die Vernachlässigung der Glieder dritter oder vierter Ordnung im Nenner der Formeln (d) und (e) noch zu einer genügenden Näherung führt. Die ungünstigsten Fälle, die in dieser Hinsicht bei den Versuchen auftraten, gaben ein  $\pi d/\lambda = 6 \cdot 10^{-2}$ . Auch hierbei ist die Näherung noch hinreichend.

Wie die Fig. 1 zeigt, ergibt sich für das Absorptionsvermögen solcher dünnen Metallschichten  $A = 1 - (D + R)$  der interessante Sachverhalt, daß sich bei einer für jedes Metall charakteristischen Dicke ein Maximum bemerkbar machen muß. Und zwar tritt dies unabhängig vom jeweils untersuchten Material gemäß der durch einfache Summation erhaltenen Beziehung

$$A = 2\sqrt{DR} = \frac{4\pi \frac{d\sigma}{c}}{\left(1 + \frac{2\pi d\sigma}{c}\right)^2}$$

für  $D = R$  bei einem Wert

$$d\sigma = \frac{c}{2\pi} = 4,77 \cdot 10^9$$

ein.  $A$  erreicht immer den Betrag von 50% der einfallenden Strahlung. Diese Betrachtung gab Veranlassung, an ein und derselben Metallschicht außer der Reflexion auch die Durchlässigkeit zu messen.

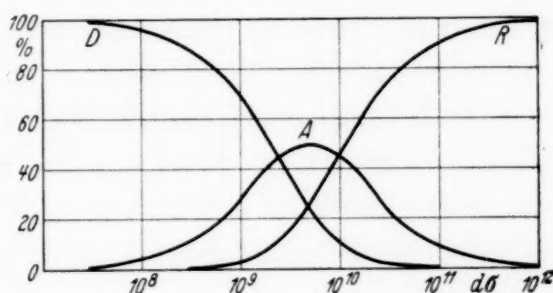


Fig. 1.

Theoretischer Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen  $R$ , Durchlässigkeit  $D$ , Absorptionsvermögen  $A$  und dem Produkt aus spezifischer elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  und Schichtdicke  $d$ .  
Gültig für jedes Metall im langwelligen Ultrarot unabhängig von der Wellenlänge.

2. *Einfluß der Unterlage.* Alle angegebenen Formeln für  $R$  und  $D$  sind auf Grund der Annahme einer frei in einem Medium mit der Dielektrizitätskonstanten  $\varepsilon = 1$  befindlichen Metallschicht abgeleitet. Der Einfluß einer etwaigen Unterlage mit einer von 1 verschiedenen Dielektrizitätskonstanten ist nicht berücksichtigt worden. Führt man eine solche ein und nennt ihre optischen Konstanten  $n_2$  und  $k_2$ , so läßt sich durch dieselben Rechenoperationen, die zu der oben angegebenen Formel für  $R$  führen, zeigen, daß für den Fall der Existenz einer undurchsichtigen Unterlage das Reflexionsvermögen sich schreiben läßt:

$$R = \frac{(n_2 - 1)^2 + k_2^2 + 2\pi \frac{d}{\lambda} \cdot 2[2n^2(n_2 - 1) + k_2] + \left(2\pi \frac{d}{\lambda}\right)^2 [n_2^2 + (2n^2 - k_2)^2] + \dots}{(n_2 + 1)^2 + k_2^2 + 2\pi \frac{d}{\lambda} \cdot 2[2n^2(n_2 + 1) + k_2] + \left(2\pi \frac{d}{\lambda}\right)^2 [n_2^2 + (2n^2 + k_2)^2] + \dots}$$

H. Murmann<sup>1)</sup> und G. Bauer<sup>2)</sup> haben dieses Problem ebenfalls durchgerechnet, aber nur für eine durchsichtige Unterlage.

Um den Einfluß der Unterlage zu vermeiden, wurde nach anfänglicher Benutzung von Glas als Unterlage Zaponlack als Trägermaterial benutzt, ebenso wie es H. Murmann schon bei seinen Durchlässigkeitsmessungen getan hat. Die von H. Murmann und M. Czerny schon angegebene hohe Durchlässigkeit solcher Lackschichten von nahezu 100% im Zusammenhang mit dem von mir gemessenen geringen Reflexionsvermögen, welches zwischen 20 und 90  $\mu$  0,5 bis 1% beträgt, deutet darauf hin, daß in diesem Spektralbereich die Anzahl der optischen Resonatoren der Zaponlackschicht genügend klein ist, um diese gegenüber der Metallschicht vernachlässigen zu können.

3. *Herstellung der Metallschichten.* Die Metallschichten wurden durch thermische Verdampfung im Hochvakuum hergestellt. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einer gläsernen Grundplatte mit Durchführung für Heizstrom und Saugleitung und einer Glasglocke. Der Inhalt der Glasglocke betrug 8 Liter. Der Durchmesser der Glasplatte war 24 cm. Zum Evakuieren wurde eine dreistufige Leybold-Pumpe aus Stahl mit einer rotierenden Ölpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums benutzt. Zur Verstärkung der Saugwirkung der Pumpe während des Verdampfungsaktes war noch ein Ansatzrohr mit großem Querschnitt angebracht, welches mit Adsorptionskohle gefüllt war und vor dem Verdampfen mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Das so erzielte Vakuum reichte aus. Die Vakuumkontrolle geschah durch ein Entladungsrohr, dessen Elektrodenabstand 6 cm betrug.

<sup>1)</sup> H. Murmann, ZS. f. Phys. **80**, 161, 1933. — <sup>2)</sup> G. Bauer, Ann. d. Phys. **19**, 434, 1934.



Dieses wurde von einem Funkeninduktor beschickt, dessen Schlagweite auf 1 cm eingestellt war. Das Aussetzen der Entladung erfolgte ohne Schwierigkeiten und auch während des Verdampfungsprozesses war keine Verschlechterung des Vakuums festzustellen. Der Druck in der Apparatur kann mit  $10^{-4}$  mm Hg angesetzt werden. Nach der Verdampfung blieb das Entladungsrohr noch etwa 1 bis 2 Minuten ohne jede Leuchterscheinung, wobei die Kohle nicht mehr gekühlt war. Vor der Kühlung der Kohle wurde die Leitung zur Quecksilberpumpe durch einen Hahn geschlossen. Die Metalle wurden auf einem Molybdänstreifen verdampft, der elektrisch geheizt wurde. Die Glasglocke wurde mit Fett auf die Grundplatte aufgesetzt. Es war sorgfältig darauf geachtet, daß das Fett beim Dichten nicht an der Innenseite der Kittfläche überstand. An einem Gestell wurden im allgemeinen vier bis sechs Objektträger zum Bedampfen hereingebracht, deren Abstand vom Verdampfungsöfchen 10 bis 16 cm betrug. Sie wurden so aufgehängt, daß ihre Normale durch den Molybdänstreifen ging, um eine gleichmäßige Bedampfung zu erzielen. Die hergestellten Metallschichten zeigten, wenn sie in dieser Weise ausgerichtet waren, für das Auge keinen sichtbaren Dickenunterschied. Als Objektträger kamen zunächst plane Glasplatten aus gutem Spiegelglas zur Verwendung, deren Größe im Durchschnitt  $4 \times 5 \text{ cm}^2$  war. Später wurden, wie schon erwähnt, Zaponlack-schichten als Auffangfläche benutzt.

Es wurden dünne Zinn-, Gold-, Silber-, Aluminium-, Antimon-, Wismut- und Tellurschichten hergestellt. Normale Zinnschichten entstanden nur bei der Bedampfung von Glasunterlagen. Bei der Sublimation von Zinn-dampf auf Zaponlackschichten zeigte sich dagegen kein metallglänzender Niederschlag, sondern nur ein weißlicher Belag. Da es nicht gelang, diesen Belag restlos zu vermeiden, mußte auf die Untersuchung von Zinnspiegeln mit Lackunterlage verzichtet werden. Bei Antimon wurden interessante Kristallisationserscheinungen beobachtet. Besonders eindrucksvoll traten sie bei den auf Zaponlack gedampften Antimonschichten auf. Sie sind zum Teil schon von H. Murmann<sup>1)</sup> und M. Czerny und R. B. Barnes<sup>2)</sup> beobachtet und beschrieben. Ich konnte ebenso wie die beiden letzteren drei Kristallisationsphasen feststellen, die sich nacheinander ebenso wie dort zeigten.

**4. Aufbau der Reststrahlenmeßanordnung.** Die Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen wurden mit Kalkspatreststrahlen  $7 \mu$ , Flußspat- 21 und  $32,8 \mu$ , Steinsalz-  $52 \mu$ , Sylvit-  $61 \mu$  und Thalliumchloridreststrahlen

<sup>1)</sup> H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 741, 1929. — <sup>2)</sup> M. Czerny u. R. B. Barnes, Phys. Rev. **38**, 330, 1931.

91  $\mu$  durchgeführt (je drei Platten). Als Strahlungsquelle diente ein Auerstrumpf. Zur Unterbrechung der Strahlung fand eine Steinsalzklappe von 0,9 cm Dicke Verwendung, abgesehen von Messungen mit Kalkspatreststrahlen, wo eine Glasplatte zu diesem Zweck benutzt werden mußte. Das Meßinstrument war ein Mikroradiometer, das auf einer Juliusschen Aufhängung stand. Die Eintrittsöffnung für die Strahlung war durch eine Quarzplatte von 0,4 mm Dicke verschlossen, außer bei Reststrahlen von 7 und 21  $\mu$ , wo eine Sylvinplatte von 0,6 cm Dicke benutzt wurde. Die der Strahlung ausgesetzte Fläche der untersuchten Metallschicht mit Glasunterlage betrug  $3 \times 3 \text{ cm}^2$ . Der übrige Teil der Schicht wurde durch eine vorderseitig geschwärzte Blende abgedeckt. Es war dafür gesorgt, daß bei wiederholter Untersuchung derselben Schicht die Strahlung immer wieder die gleiche Fläche des Spiegels traf. Die Ebene, in der sich der jeweils untersuchte Spiegel bei der Messung befand, war durch die Blende festgelegt.

Bei der Benutzung einer Zaponlackhaut als Trägersubstanz wurde eine Umänderung der Justiervorrichtung für die Metallschichten notwendig. Diesen Metallfolien, die ja natürlich nicht eben genug waren, mußte, um eine korrekte Reflexionsmessung möglich zu machen, durch eine Justier- und Spannvorrichtung die notwendige Planheit gegeben werden. Außerdem war ihr Reflexionsvermögen mit dem des Stahlspiegels, der als Normalspiegel verwendet wurde, zu vergleichen. Es mußte also eine Wechselvorrichtung gebaut werden, die es gestattete, die Metallmembran und den Stahlspiegel abwechselnd in genau gleicher Lage in den Strahlengang einzuführen. Die Wechselvorrichtung bestand aus einer Messingplatte von 4 mm Dicke, 50 mm Breite und 140 mm Länge, die um eine zu ihr normale Achse in der Mitte der Platte drehbar war. Die eine Hälfte der Platte wurde von dem Stahlspiegel eingenommen, auf der anderen Hälfte war als Justiervorrichtung für die Membran ein Messingrohr von 2 mm Wandstärke und 31 mm Durchmesser befestigt. Der obere Rand des Messingrohres war optisch plan geschliffen und möglichst genau in eine Ebene mit der Oberfläche des Stahlspiegels einjustiert. Dieser obere Rand diente als Auflagefläche für die Metallmembran. Die Membranen selbst waren mit Pizein auf etwas größeren Trägerringen aufgekittet. Zur Reflexionsmessung wurden diese Trägerringe so auf der Wechselvorrichtung befestigt, daß die Membran mit leichter Spannung auf dem oberen Rand des einjustierten Messingrohres auflag. Daß diese Spannung in der Metallfolie durch Reißbildung oder durch grundsätzliche Strukturveränderungen derselben keine Einflüsse auf die Meßresultate ausgeübt hat, ist nicht gesondert untersucht worden. Dies kann aber aus der Reihenfolge und dem in sich

widerspruchsfreien Ergebnis der Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen geschlossen werden, wobei es wesentlich ist, daß bei den Durchlässigkeitsmessungen es nicht notwendig war, die Metallfolien einzuspannen. Jede untersuchte Schicht wurde zunächst über das ganze Spektrum durchgemessen, z. B. in der Durchlässigkeit, bevor ihr Reflexionsvermögen geprüft wurde bzw. umgekehrt. Zur Reflexionsmessung wurde von der Metallfolie nur das innere Gebiet bis kurz vor den Spannring ausgenutzt. Zur Ausblendung dieses Teiles war im Strahlengang im Abstand von 2 mm von der Metallfolie eine Pappblende angebracht, deren lichte Öffnung 28 mm betrug. Damit war auch der Stahlspiegel, wenn er sich im Strahlengang befand, in gleicher Weise abgeblendet. Daß etwa Strahlung, die auf die Pappblende fiel, von dieser reflektiert wurde und in dem Ausschlag des Mikroradiometers enthalten war, konnte bei dem geringen Reflexionsvermögen der Pappe in diesem Gebiet nicht erwartet werden. Die Messungen über falsche Strahlung weiter unten werden das noch näher beleuchten. Es ergaben sich bei den verschiedenen Reststrahlfrequenzen folgende Ausschläge:  $21\ \mu$ : 180 mm,  $32,8\ \mu$ : 20 mm,  $52\ \mu$ : 15 mm,  $61\ \mu$ : 14 mm,  $91\ \mu$ : 9 mm. Für den Anteil der falschen, kurzwelligen Strahlung ergaben sich folgende Verhältnisse: bei  $20\ \mu$  ließ eine Glasplatte  $< 0,1\%$  Strahlung hindurch, bei den übrigen Reststrahlfrequenzen blieb die von falscher Strahlung herrührende Durchlässigkeit einer NaCl-Platte von 4 mm Dicke unter  $1\%$ . Dann wurde untersucht, wieviel Prozent der Strahlung zur Messung gelangen, wenn anstatt einer Metallfolie nur eine Zaponlackhaut in den Strahlengang gebracht wird. Es ergab sich, daß im ganzen Gebiet zwischen 20 und  $90\ \mu$  die Ausschläge nur 0,5 bis  $1\%$  des am Stahlspiegel beobachteten Ausschlages betragen. Die benutzte Zaponlackhaut hatte eine Dicke von ungefähr  $100\ m\mu$ , um eine Größenordnung anzugeben. Bei allen Messungen wurden Zaponlackhäute benutzt, die in dem Dickenbereich von 100 bis  $500\ m\mu$  lagen. Mit dem Ergebnis der eben angegebenen Messungen ist auch die Frage des störenden Einflusses der Pappblende erledigt.

Die Durchlässigkeitsmessungen wurden in der Weise vorgenommen, daß die Metallfolien mittels eines Schiebers dicht vor das Fenster des Mikroradiometers gebracht wurden. Die Öffnung des Verschlußfensters war kreisförmig und hatte einen Durchmesser von 3 cm, so daß diese Öffnung etwa dem Durchmesser der Pappblende entsprach. Es kam daher ungefähr dieselbe Fläche der Folie in den Strahlengang wie bei der Reflexionsmessung.

Die Anordnung der Reststrahlplatten war so getroffen, daß es bei Wellenlängenwechsel nicht erst nötig war, den Strahlengang neu zu justieren. Dadurch war es möglich, mehrere Metallschichten über das ganze Spektral-



gebiet an einem Abend durchzumessen. Der Aufbau war in ähnlicher Weise ausgeführt, wie ihn I. Strong<sup>1)</sup> angegeben hat. Der Einfallswinkel der Strahlung an der untersuchten Metallschicht betrug etwa  $22^\circ$ . Dieser Winkel ist noch genügend klein, um keine wesentlichen Abweichungen gegenüber den Verhältnissen bei senkrechter Inzidenz zu geben.

Als Normalspiegel wurde ein V 2 A-Stahlspiegel benutzt. Er war von der Firma B. Halle Nachf., Berlin-Steglitz, hergestellt und erwies sich innerhalb der Meßfehler während der ganzen Dauer der Messungen von Ende Februar 1932 bis Anfang Dezember 1933 als konstant in bezug auf sein Reflexionsvermögen. Bei Beginn und am Ende der Messungen wurde er mit einem jeweils frisch versilberten Planspiegel verglichen. Der absolute Betrag des Reflexionsvermögens entsprach ganz dem, welches nach der Hagen-Rubensschen Beziehung aus der Leitfähigkeit, die gemessen war, errechnet werden konnte.

*5. Untersuchung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge.* Die Fig. 2 und 3 geben eine Auswahl der Resultate der optischen Messungen wieder. In ihnen sind die Ergebnisse der Reflexions- und Durchlässigkeitsmessungen an Metallschichten mit Zaponlackunterlage dargestellt<sup>2)</sup>.  $R$  und  $D$  sind in den Diagrammen auf der Ordinate als Prozentsatz der auffallenden Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge angegeben, die auf der Abszisse im logarithmischen Maßstab aufgetragen wurde. Die Ungenauigkeit der angegebenen Reflexions- und Durchlässigkeitswerte beträgt etwa 1%, bei  $90\ \mu$  gelegentlich auch 2%. Die Messungen wurden im allgemeinen an jeder Metallschicht zweimal an aufeinanderfolgenden Tagen ausgeführt. Falls sich Umkristallisationen, wie bei Antimon, bemerkbar machten, wurde erst ernsthaft gemessen, wenn der Umkristallisationsprozeß sichtbar zum Stillstand gekommen war. Wie später noch erwähnt wird, ergab sich nur in zwei Fällen zwischen den Meßreihen an ein und derselben Metallschicht ein Unterschied.

Das Reflexionsvermögen der Metallschichten mit Glasunterlage zeigte deutlich den Einfluß des wellenlängenabhängigen Reflexionsvermögens des Glases, welches ebenfalls gemessen wurde.  $R$  zeigte zwischen 20 und  $90\ \mu$ , wo es 21% betrug, ein Minimum in der Gegend von  $35\ \mu$  mit  $R = 14\%$ .

<sup>1)</sup> I. Strong, Phys. Rev. **38**, 1818, 1931. — <sup>2)</sup> Es wurden hier nicht alle vorliegenden Messungen angegeben, um die Arbeit nicht zu sehr mit Figuren zu überlasten. Die getroffene Auswahl ist aber nicht nach „idealisierenden“ Gesichtspunkten vorgenommen. Interessenten stehen die übrigen Meßkurven zur Einsicht zur Verfügung.



Dieser Gang für  $R$  fand sich auch bei den Metallspiegeln, soweit sie genügend durchsichtig waren.

Die Messungen an den Schichten mit Zaponlackunterlage erweisen, daß  $R$  sowohl wie  $D$  bei den untersuchten Metallen mit besonders guter Leitfähigkeit, wie Silber, Gold und Aluminium, oberhalb einer gewissen

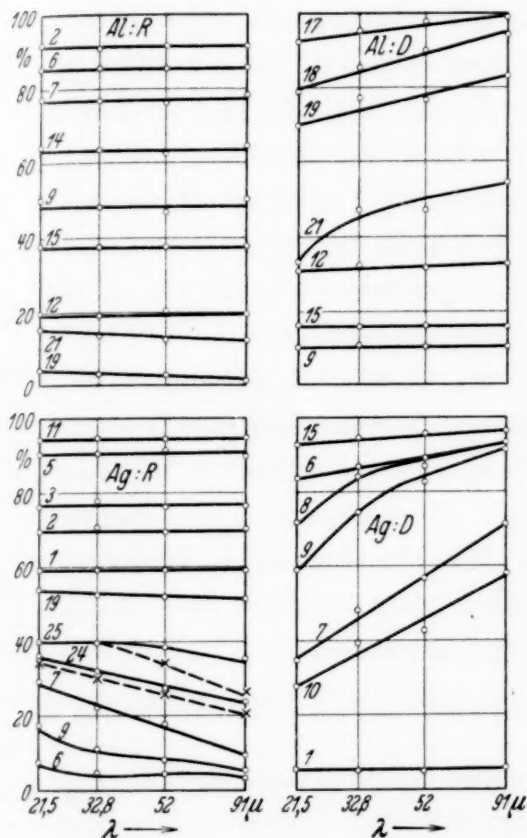


Fig. 2.

Experimentelle Reflexions- und Durchlässigkeitskurven von Metallschichten verschiedener Dicke bei guten Leitern.

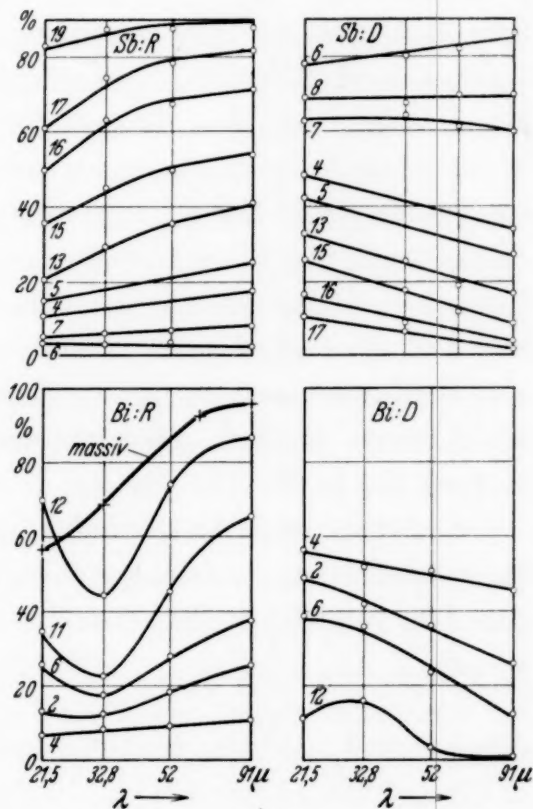


Fig. 3.

Experimentelle Reflexions- und Durchlässigkeitskurven von Metallschichten verschiedener Dicke bei schlechten Leitern <sup>1)</sup>.

Die Zahlen an den Kurven bedeuten die Herstellungsnummern der jeweiligen Metallschichten.

Schichtdicke unabhängig von der Wellenlänge gefunden wurden. Sie bestätigen also erfreulicherweise die Forderung der Theorie in dieser Hinsicht für einen beschränkten Dickenbereich sowohl für  $D$  als auch für  $R$ . Dieses Resultat scheint nach den Ergebnissen der Reflexionsmessungen, die an Schichten mit Glasunterlage ausgeführt sind, auch auf Zinn ausgedehnt werden zu können.

<sup>1)</sup> In Fig. 3 ist bei der Darstellung von Sb :  $D$  ein Fehler in der Bezeichnung der Abszisse unterlaufen. Die bei 43 bzw. 62  $\mu$  eingetragenen Meßpunkte gehören an die Stellen 32,8 bzw. 52  $\mu$ . Eine Verschiebung der gezeichneten Kurven ergibt sich daraus aber nicht.

Darüber hinaus finden sich zwei Arten von Abweichungen. Die eine trat bei den dünnsten Schichten aller Metalle außer Wismut auf. Es zeigt sich eine Wellenlängenabhängigkeit für  $R$  und  $D$ .  $R$  fiel mit wachsender Wellenlänge,  $D$  wurde im selben Sinne größer. Diese Art der Abweichung soll im folgenden *Anomalie der „dünnsten Schichten“* genannt werden. Wegen des störenden Einflusses des hohen Reflexionsvermögens der Glasunterlage konnte sie nur an Schichten gefunden werden, die auf Zaponlack aufgedampft waren. Die andere Abweichung dagegen, die bei Antimon-, Wismut- und Tellurschichten auftrat, fand sich unabhängig vom Unterlagematerial. Die hier festgestellte Wellenlängenabhängigkeit hatte bei Wismut und Antimon gegenüber der ersten Anomalie einen im wesentlichen entgegengesetzten Verlauf.  $R$  stieg und  $D$  wurde kleiner mit wachsender Wellenlänge. Bei Tellur trat eine noch weitergehende Anomalie ein. Dieser Effekt ist bei allen untersuchten Schichtdicken von Sb, Bi und Te beobachtet und soll als *Anomalie der „schlechten Leiter“* bezeichnet werden.

Der Unterschied der beiden Abweichungen gegeneinander ist besonders am Antimon deutlich, wo beide am selben Material auftraten (siehe besonders Fig. 3: Sb:  $D$ ).

6. *Bestimmung des Produktes  $d\sigma$* . Die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen wurden meistens nach einer Substitutionsmethode durchgeführt. Aus dem gefundenen Widerstandswert der Foliestreifen bestimmter Länge und Breite läßt sich  $d\sigma = \frac{l \cdot 9 \cdot 10^{11}}{b \cdot W}$  in CGS-Einheiten angeben. Darin ist  $l$  die Länge,  $b$  die Breite des Metallstreifens und  $W$  der gemessene Widerstand in Ohm. 1 Ohm entspricht  $\frac{1}{9} \cdot 10^{-11}$  elektrostatischen Widerstandseinheiten im CGS-System. Die Einspannvorrichtung für die Foliestreifen bestand aus zwei Backenpaaren, wie sie schon von H. Murmann beschrieben sind<sup>1)</sup>. Kontaktschwierigkeiten zwischen Folie und Backen traten nicht auf. Die erhaltenen Meßwerte waren durchaus reproduzierbar, wenn man die Backen nach der ersten Messung löste und sie dann zur zweiten Messung wieder anzog oder den Druck der Backen auf die Folie in gewissen Grenzen änderte. Von jeder Folie wurden verschiedene Streifen untersucht, die aus ihrer Mitte entnommen waren. Die dabei auftretenden Streuungen des Resultates betrugen 5 bis 10%. Sie sind entweder als reelle Dicken- oder Leitfähigkeitsschwankungen zu deuten, oder als Meßfehler infolge fehlerhafter Messung der Breite und Länge der Streifen. Bei den weiter unten näher behandelten „dünnsten Schichten“ waren diese Fehler größer und betrugen 20 bis 100%. Widerstandsänderungen an ein und derselben Folie

<sup>1)</sup> H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 760, 1929.

im Verlauf einiger Stunden oder selbst bis zu einem Tage (länger wurden diese Untersuchungen nicht ausgeführt) waren nicht festzustellen. Dies ist ein Gegensatz zu den Ergebnissen vieler anderer Autoren, die ja kräftige Änderungen des Widerstandes mit der Zeit feststellen konnten. Literatur hierzu siehe bei G. Braunsfurth<sup>1)</sup> und H. Murmann<sup>2)</sup>. Ich glaube, dieser Widerspruch ist daraus zu erklären, daß meine Widerstandsmessungen ausnahmslos mindestens 1 bis 2 Tage nach Herstellung der Schichten angestellt wurden, nachdem die optischen Messungen durchgeführt und nachkontrolliert waren. Aber auch im Verlauf der optischen Messungen sind nur zwei Fälle aufgetreten, wo die optischen Eigenschaften, die ja von der elektrischen Leitfähigkeit abhängen, sich während der Messung geändert haben. Und zwar bei Silber (Schicht 24 und 25, siehe Fig. 2). Die dabei beobachtete Vergrößerung des Reflexionsvermögens mit der Zeit würde den Beobachtungen von H. Murmann entsprechen, der mit der Zeit fallende Durchlässigkeit der Silberschichten festgestellt hat.

7. *Abhängigkeit des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit vom Produkt  $d\sigma$ .* Die Fig. 4 und die Tabellen 1 bis 3 geben eine Auswahl der Resultate der  $d\sigma$ -Bestimmung wieder. In den Kurven ist auf der Abszisse der elektrisch gemessene Wert von  $d\sigma$  (im logarithmischen Maßstab) aufgetragen und auf der Ordinate sind die optisch gemessenen Werte von  $R$  bzw.  $D$  (in Prozenten) angegeben. Die ausgezogene Kurve gibt den theoretischen Zusammenhang zwischen  $D$  bzw.  $R$  und  $d\sigma$ , der durch die Formeln (d) und (e) bestimmt ist. Wie die Figuren zeigen, entspricht der experimentelle Befund dann der Forderung der Theorie, wenn die Metallschichten ein wellenlängenunabhängiges  $R$  und  $D$  besitzen. Reflexion und Durchlässigkeit lassen sich also in diesen Fällen quantitativ aus dem Produkt von Dicke und elektrischer Leitfähigkeit berechnen, ohne Annahme weiterer Konstanten.

Die in der Fig. 4 wiedergegebenen Meßresultate für Aluminium zeigen eine deutliche systematische Abweichung gegenüber der theoretischen Kurve und zwar sind die elektrisch bestimmten  $d\sigma$ -Werte sämtlich zu klein. Es wird vermutet, daß dies auf eine Oberflächenschicht zurückzuführen ist, die bei der Messung des Widerstandes in der Klemmvorrichtung an den Kontaktstellen merkliche Übergangswiderstände hervorgerufen hat, welche aus der Figur zu entnehmen wären. Die nicht wiedergegebene Figur für Goldschichten zeigt eine solche Abweichung ebensowenig wie die angegebenen Messungen an Silber, weder für  $D$  noch für  $R$ .

<sup>1)</sup> G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385, 1931. — <sup>2)</sup> H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 760, 1929.

Die Resultate der  $d\sigma$ -Bestimmung bei den Schichten mit anomalem optischem Verhalten zerfallen entsprechend den zwei verschiedenen Arten optischer Anomalien ebenfalls in zwei Gruppen. Während bei Wismut und besonders bei Antimon  $d\sigma$  Werte annimmt, aus denen man noch immer eine gewisse qualitative Aussage über  $R$  und  $D$  machen kann, läßt sich aus den Werten, die bei den Schichten gefunden werden, welche die optische

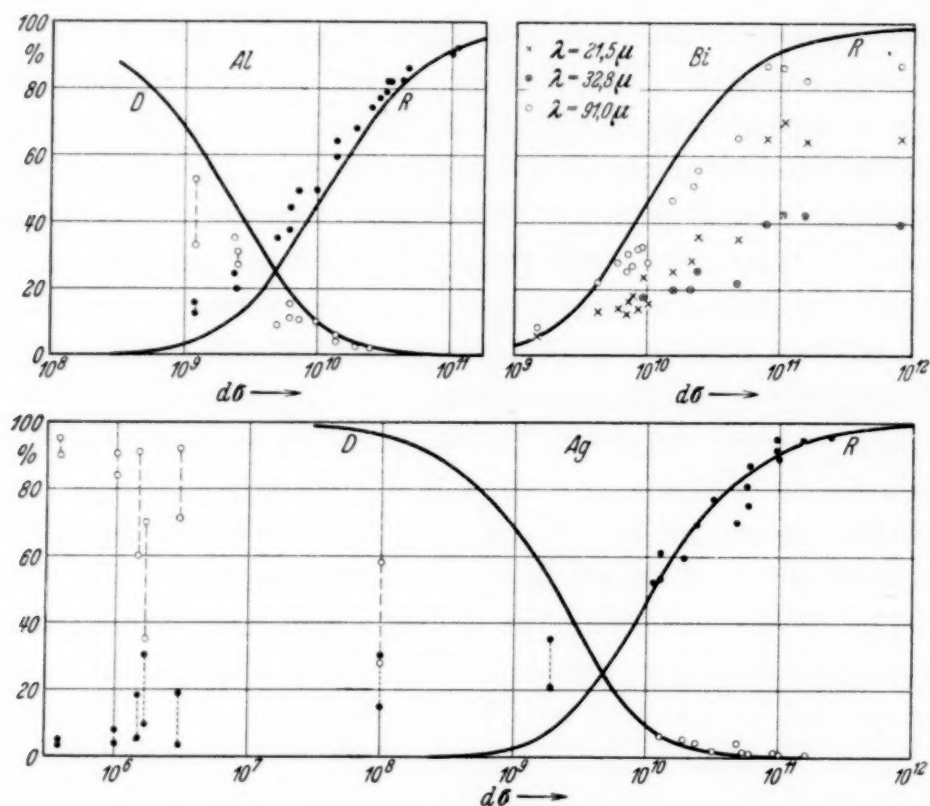


Fig. 4.

Experimentelles Ergebnis der Untersuchung über den Zusammenhang zwischen Reflexionsvermögen  $R$ , Durchlässigkeit  $D$  und Produkt aus spezifischer elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  und Schichtdicke  $d$ .

Bei den Kurven für Ag und Al sind die Meßpunkte nur dann nach Wellenlängen getrennt gezeichnet, wenn sich eine über die Meßfehler hinausgehende Verschiedenheit ergab (bei den „dünnsten Schichten“). Sie sind in solchen Fällen durch Striche untereinander verbunden worden. Die dabei jeweils gezeichneten zwei Meßpunkte liegen bei 32,8 und 91  $\mu$ .

Anomalie der „dünnsten Schichten“ zeigen, keine Aussage über  $D$  und  $R$  machen. Die dabei gemessenen Werte liegen in einer Größenordnung, aus der theoretisch ausnahmslos  $R = 0\%$  und  $D = 100\%$  oder nur sehr wenig davon abweichende Beträge folgen, was in keiner Weise dem Experiment entspricht.

Das theoretisch vorausgesagte Absorptionsmaximum wird gefunden. Der Verlauf der Absorptionskurve ergibt sich außer bei den Schichten mit anomalem Verhalten mit der Theorie im Einklang (als Beispiel siehe Fig. 5).



Tabelle 1 bis 3.

Zahlenmäßiger Vergleich der aus den optischen Messungen errechneten  $d\sigma$ -Werte mit den elektrisch direkt bestimmten  $d\sigma$ -Werten.  $d$  Schichtdicke,  $\sigma$  spezifische elektrische Leitfähigkeit.

Tabelle 1. Silber.

	$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$		$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$
Ag 15	$\leq 10^4$	$8 \cdot 10^{8*}$	$1,5 \cdot 10^{8*}$	Ag 2	$2,4 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{10}$
Ag 9	$1,2 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^{8*}$	$9 \cdot 10^{8*}$	Ag 3	$3,2 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^{10}$
Ag 6	$1,2 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^{9*}$	$3 \cdot 10^{8*}$	Ag 17	$5,5 \cdot 10^{10}$	$4,5 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^{10}$
Ag 7	$1,7 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{9*}$	$2 \cdot 10^{9*}$	Ag 12	$6,0 \cdot 10^{10}$	$7,0 \cdot 10^{10}$	$6,0 \cdot 10^{10}$
Ag 8	$3 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{9*}$	$5,5 \cdot 10^{8*}$	Ag 5	$9,5 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{11}$	—
Ag 10	$9,8 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^{9*}$	$3 \cdot 10^{9*}$	Ag 4	$9,6 \cdot 10^{10}$	$9 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$
Ag 19	$1,3 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$	—	Ag 11	$2,4 \cdot 10^{11}$	$2,0 \cdot 10^{11}$	—
Ag 1	$2,0 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{10}$				

Tabelle 2. Aluminium.

	$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$		$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$
Al 17	$\leq 10^4$	$4 \cdot 10^{8*}$	$8 \cdot 10^{7*}$	Al 14	$2,0 \cdot 10^{10}$	$2,1 \cdot 10^{10}$	$2,5 \cdot 10^{10}$
Al 19	$\sim 10^6$	$9,5 \cdot 10^{8*}$	$7 \cdot 10^{8*}$	Al 3	$2,5 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$
Al 12	$2,4 \cdot 10^9$	$3,5 \cdot 10^9$	$3,7 \cdot 10^9$	Al 7	$2,9 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^{10}$	—
Al 15	$6,0 \cdot 10^9$	$7,4 \cdot 10^9$	$7 \cdot 10^9$	Al 4	$3,8 \cdot 10^{10}$	$4,9 \cdot 10^{10}$	—
Al 9	$7,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^{10}$	Al 6	$4,4 \cdot 10^{10}$	$6,3 \cdot 10^{10}$	—
Al 1	$1,4 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	Al 8	$1,0 \cdot 10^{11}$	$9,5 \cdot 10^{10}$	—
Al 13	$1,4 \cdot 10^{10}$	$1,9 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	Al 2	$1,1 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	—

Tabelle 3. Gold.

	$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$		$d\sigma_{\text{elektr.}}$	$d\sigma_R$	$d\sigma_D$
Au 8	$4 \cdot 10^5$	$8 \cdot 10^{8*}$	$3 \cdot 10^{8*}$	Au 10	$8,5 \cdot 10^9$	$8,0 \cdot 10^9$	$6,5 \cdot 10^9$
Au 5	$\sim 10^7$	$2 \cdot 10^{9*}$	$1 \cdot 10^{9*}$	Au 1	$1,6 \cdot 10^{10}$	$1,3 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
Au 6	$3,3 \cdot 10^9$	$7,5 \cdot 10^9$	$6,5 \cdot 10^9$	Au 4	$2,1 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$	$1,8 \cdot 10^{10}$
Au 9	$6,4 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$	Au 2	$2,7 \cdot 10^{10}$	$3,5 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$
Au 13	$6,8 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$	$5,4 \cdot 10^9$	Au 7	$7,8 \cdot 10^{10}$	$8,0 \cdot 10^{10}$	—

Bei den Metallen schlechter Leitfähigkeit sind die Abweichungen bei Sb verhältnismäßig gering. Bei Bi dagegen werden sie vornehmlich bei den kürzeren Wellen deutlich.

#### 8. Bestimmung der Dicke und des spezifischen elektrischen Widerstandes.

Um Aussagen darüber zu bekommen, in welcher Größenordnung die Dicken der untersuchten Metallschichten liegen und ob die Leitfähigkeit der Schichten, deren optisches Verhalten nicht der Theorie entspricht, etwa

\* Mittelwerte infolge der hier auftretenden Wellenlängenabhängigkeit der optisch gemessenen  $d\sigma$ -Werte.

schon so klein geworden ist, wie sie von vielen Beobachtern<sup>1)</sup> bei dünnsten Metallschichten gefunden wurde, stellte ich Dickenmessungen an. Es wurde hierzu das Verdampfungsöfchen mit Metall vor und nach der Verdampfung

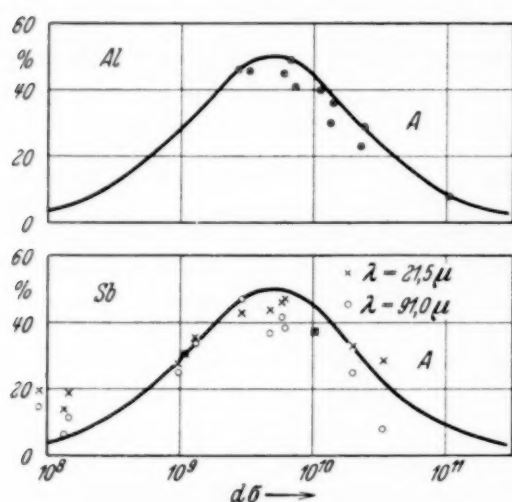


Fig. 5.

Experimentell gefundenes Absorptionsvermögen im Vergleich mit der theoretischen Kurve.

gewogen. Wenn man die Annahme macht, daß das Metall bei der Verdampfung sich gleichmäßig in den oberen Halbraum verteilt, so konnte man aus der Entfernung des bedampften Objektes und der verdampften Metallmenge die Dicke der Schicht berechnen. Da außerdem aus den elektrischen Messungen das Produkt  $d\sigma$  bekannt war, konnte man auch über die spezifische Leitfähigkeit der Metallschichten Angaben machen. Die Tabellen 4 bis 7 geben über die so erzielten Resultate einen Überblick. Es wurden Silber, Aluminium, Antimon und Wismut untersucht. In den Tabellen ist die Dicke  $d$  in  $m\mu$  und der spezifisch elektrische Widerstand angegeben, der sich aus  $\frac{\sigma}{9 \cdot 10^{11}} = \frac{1}{\rho}$  in technischen Einheiten errechnet. Außerdem zeigen die Tabellen noch die elektrisch gemessenen  $d\sigma$ -Werte. Aus diesem Zahlenmaterial ist zu ersehen, daß die errechneten Dicken bei Silber und Aluminium in der Größenordnung von  $10 m\mu$ , bei Antimon von  $20 m\mu$  und bei Wismut zwischen  $20$  und  $200 m\mu$  liegen. Es ergibt sich, so wie die Theorie es fordert, daß mit abnehmender spezifischer Leitfähigkeit der Metalle die zur Erzielung eines bestimmten Betrages des Reflexionsvermögens notwendige Schichtdicke wächst. Abgesehen von den dicksten Wismut-schichten wird bei allen untersuchten anderen Schichten die errechnete Leitfähigkeit kleiner als die des kompakten Materials gefunden. Auch B. Pogany<sup>2)</sup> hat z. B. für eine  $20 m\mu$  dicke Silberschicht noch nicht die Leitfähigkeit gefunden, die der des kompakten Materials entspricht. Messungen, die H. Murmann<sup>3)</sup> an Silberschichten ausgeführt hat, bestätigen den Sachverhalt. Bei den dünnsten Metallschichten werden tatsächlich entsprechend allen früheren Arbeiten ganz besonders große Werte des spezi-

<sup>1)</sup> Literatur siehe G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. **9**, 385, 1931. —

<sup>2)</sup> B. Pogany, ebenda **49**, 531, 1916. — <sup>3)</sup> H. Murmann, ZS. f. Phys. **89**, 426, 1934.

Tabelle 4 bis 7.

Dicke und spezifischer elektrischer Widerstand der Metallschichten. Schichtdicken  $d$  in  $m\mu$ -Einheiten, spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  in elektrostatischen cgs-Einheiten, spezifischer elektrischer Widerstand  $\varrho$  in Ohm  $\cdot$  cm.

Tabelle 4.

	$d$	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		$d$	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Ag 15	9	$\leq 10^4$	$> 8 \cdot 10^5$	Ag 3	7	$3,2 \cdot 10^{10}$	0,2
Ag 9	6	$1,2 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^3$	Ag 13	15	$4,8 \cdot 10^{10}$	0,3
Ag 6	12	$1,2 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^3$	Ag 12	11	$6,0 \cdot 10^{10}$	0,2
Ag 7	9	$1,7 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^3$	Ag 5	13	$9,5 \cdot 10^{10}$	0,1
Ag 8	8	$3 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^3$	Ag 4	9	$9,6 \cdot 10^{10}$	0,1
Ag 10	7	$9,8 \cdot 10^7$	70	Ag 11	9	$2,4 \cdot 10^{11}$	0,03
Ag 1	13,5	$2,0 \cdot 10^{10}$	0,6	Kompaktes Silber . . . . .			0,016
Ag 2	9	$2,4 \cdot 10^{10}$	0,3				

Tabelle 5.

	$d$	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		$d$	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Al 17	5	$\leq 10^4$	$> 5 \cdot 10^5$	Al 13	4	$1,4 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 19	4	$\sim 10^6$	$5 \cdot 10^2$	Al 14	8	$2,0 \cdot 10^{10}$	0,4
Al 12	4	$2,8 \cdot 10^9$	1	Al 3	5	$2,5 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 20	7	$4,3 \cdot 10^9$	1,5	Al 7	6	$2,9 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 15	4	$6,0 \cdot 10^9$	0,6	Al 4	8	$3,8 \cdot 10^{10}$	0,2
Al 10	7	$6,0 \cdot 10^9$	1	Al 6	7	$4,4 \cdot 10^{10}$	0,1
Al 9	5	$7,1 \cdot 10^9$	0,6	Al 8	9	$1,0 \cdot 10^{11}$	0,08
Al 16	5	$9,7 \cdot 10^9$	0,5	Al 2	10	$1,1 \cdot 10^{11}$	0,08
Al 1	10	$1,4 \cdot 10^{10}$	0,7	Kompaktes Aluminium			0,027

Tabelle 6.

	$d$	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		$d$	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Sb 6	17	$3 \cdot 10^8$	51	Sb 5	18	$4 \cdot 10^9$	4,0
Sb 8	10	$9,8 \cdot 10^8$	9,2	Sb 2	27	$4,4 \cdot 10^9$	5,5
Sb 7	17	$1,1 \cdot 10^9$	13,9	Sb 3	19	$7,7 \cdot 10^9$	2,2
Sb 1	22	$1,3 \cdot 10^9$	15,2	Kompaktes Antimon			0,40
Sb 4	14	$3 \cdot 10^9$	4,2				

Tabelle 7.

	$d$	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$		$d$	$d\sigma$	$\varrho \cdot 10^4$
Bi 3	24	$4,6 \cdot 10^9$	4,7	Bi 7	64	$6,3 \cdot 10^{10}$	0,9
Bi 5	13	$5,4 \cdot 10^9$	2,2	Bi 12	170	$8 \cdot 10^{10}$	1,9
Bi 1	15	$6,1 \cdot 10^9$	2,2	Bi 13	130	$8,5 \cdot 10^{10}$	1,4
Bi 2	24	$7,1 \cdot 10^9$	3,0	Bi 11	230	$1,1 \cdot 10^{11}$	1,9
Bi 6	70	$1,6 \cdot 10^{10}$	3,9	Bi 9	150	$1,5 \cdot 10^{11}$	0,9
Bi 8	36	$2,1 \cdot 10^{10}$	1,5	Kompaktes Wismut			1,17
Bi 10	160	$4,8 \cdot 10^{10}$	3,0				

fischen Widerstandes gefunden, die um mehrere Zehnerpotenzen über den anderen liegen. Die gegebenen Zahlenwerte sind natürlich nur als grösste Näherung aus folgender Ursache heraus zu betrachten: Die Bedampfung ist nicht gleichmäßig in den Halbraum gegangen. Sie ist vielmehr, wie das Experiment zeigt, so erfolgt, daß in einen Elementarkegel vertikal zum Molybdänstreifen mehr Metaldampf geschickt wurde, als in einen, der etwa nahezu horizontal lag. Auch in den unteren Halbraum gelangten wenigstens unter flachen Winkeln noch Metaldampfmoleküle in merklicher Menge, wie aus der Bedampfung der Glasglocke deutlich zu ersehen war. Dieser Fehlerquelle ist hier nicht bis ins letzte nachgegangen worden, da es ersichtlich war, daß die gefundene Übersicht durch etwaige Korrekturen weder in der Größenordnung der gefundenen Metallschichtdicke, noch in dem daraus errechneten Verlauf der Leitfähigkeit mit der Dicke so erheblich geändert werden konnte, daß die für die Metalle feststehenden Normalwerte der Leitfähigkeit dadurch allgemein doch etwa erreicht werden konnten. Auf keinen Fall konnte durch eine solche Korrektur folgender Befund bestritten werden: Die Metallschichten, die die optische Anomalie der „dünnsten Schichten“ zeigen, ergeben eine elektrische Leitfähigkeit ganz abnorm geringer Werte. Das gleichzeitige Auftreten der beiden Anomalien, der optischen und der elektrischen, wird durch keine Ausnahme der gesamten in dieser Hinsicht untersuchten Metallschichten irgendwie in Zweifel gezogen.

9. *Diskussion der Anomalien.* Zur Erklärung der optischen Anomalie der „dünnsten Schichten“ scheint mir das gefundene Parallelgehen mit dem beobachteten anomal hohen spezifischen Widerstand wesentlich. Bei Beachtung dieses Sachverhaltes ist die bei der weiter oben gegebenen Ableitung der Formeln

$$R = (1 + c/2\pi d\sigma)^{-2} \text{ und } D = (1 + 2\pi d\sigma/c)^{-2}$$

gemachte Voraussetzung  $n = k = \sqrt{\sigma\tau}$  nicht mehr erfüllt. Die ursprünglich aus der Maxwellschen Theorie abgeleitete Beziehung für  $n$  und  $k$  bei Metallen lautet:

$$n^2 = \frac{1}{2}(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} + \varepsilon); \quad k^2 = \frac{1}{2}(\sqrt{4\sigma^2\tau^2 + \varepsilon^2} - \varepsilon).$$

Setzt man hier die Werte der bei den „dünnsten Schichten“ gefundenen Leitfähigkeit ein, so zeigt es sich, daß jetzt die früher angegebene Vernachlässigung der Dielektrizitätskonstanten der Metalle (Drude und Planck) bei dieser Größenbeziehung zwischen  $\varepsilon$  und  $\sigma$ , selbst wenn man  $\varepsilon$  von der Größenordnung 1 annimmt, nicht mehr zulässig ist. Das Reflexionsvermögen und die Durchlässigkeit können bei diesen Schichten nicht mehr



durch die oben angegebenen Formeln errechnet werden. Dagegen gilt in diesem Falle für  $R$  die weiter oben mit (b) bezeichnete Beziehung. Die analoge Durchlässigkeitsformel lautet

$$D = \frac{1}{1 + 4nk \left( \frac{\pi d}{\lambda} \right) + [(2nk)^2 + (n^2 - k^2 - 1)^2] \left( \frac{\pi d}{\lambda} \right)^2}.$$

Sie ergibt sich durch Reihenentwicklung im Anschluß an die entsprechende Formel in der schon mehrfach erwähnten Arbeit von H. Murmann<sup>1)</sup>. Für die Metalle gilt nach der Maxwell'schen Theorie

$$n \cdot k = \sigma \tau; \quad n^2 - k^2 = \varepsilon; \quad n^2 + k^2 = \sqrt{4\sigma^2 \tau^2 + \varepsilon^2}.$$

Nach Einführung dieser Größen in die eben bezeichneten Formeln ergibt sich nach Durchrechnung:

$$\frac{1}{D} = \left( \frac{2\pi\sigma d}{c} + 1 \right)^2 + \pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2 \left( \frac{1}{\lambda} \right)^2, \quad (g)$$

$$\frac{R}{1 - R} = \frac{1}{\left( \frac{c}{2\pi\sigma d} \right)^2 + \frac{c}{\pi\sigma d}} + \frac{\pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2 \left( \frac{1}{\lambda} \right)^2}{1 + \frac{4\pi d\sigma}{c}}. \quad (h)$$

Wird in diesen Formeln  $\varepsilon = 1$  gesetzt, so erhält man wieder die ursprünglich abgeleiteten Beziehungen für  $R$  und  $D$ .

Aus (g) und (h) lassen sich die Parameter  $d\sigma$  und  $d(\varepsilon - 1)$  durch die beobachteten  $R$ - und  $D$ -Werte ausdrücken. Es wird

$$\frac{2\pi\sigma d}{c} = \frac{1 - R - D}{2D} = \frac{A}{2D}; \quad (i)$$

$$\pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2 \frac{1}{\lambda^2} = \frac{R}{D} - \left( \frac{A}{2D} \right)^2. \quad (k)$$

Versucht man  $d\sigma$  und  $d(\varepsilon - 1)$  z. B. für die anomalen Silberschichten in dieser Weise darzustellen, so ergibt sich für beide Größen eine Wellenlängenabhängigkeit (siehe Fig. 6).  $d\sigma$  fällt mit wachsender Wellenlänge und  $d(\varepsilon - 1)$  steigt.

Die Beziehungen (i) und (k) lassen sich mit Hilfe der Formel (e')  $\sqrt{R} + \sqrt{D} = 1$  noch in einer anderen Form darstellen. Führt man für die Abweichungen der optischen Messungen von dieser Formel eine Größe  $q$  derart ein, daß  $R = 1 + D - 2\sqrt{D} + q$  ist, dann stellt  $q$  ein Maß für den Grad des anomalen Verhaltens der betreffenden Schicht dar. Außerdem

<sup>1)</sup> H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 743, 1929.

werden in  $q$  die Meßfehler der optischen Messung eingehen. Die Beziehungen (i) und (k) lassen sich nach Umformung schreiben:

$$\frac{2\pi\sigma d}{c} = -1 + \frac{1}{\sqrt{D}} - \frac{q}{2D}, \quad (l)$$

$$\pi^2 d^2 (1 - \varepsilon)^2 \frac{1}{\lambda^2} = \frac{q}{D^{3/2}} - \frac{q^2}{4D^2}. \quad (m)$$

Aus diesen beiden Formeln ist zu ersehen, daß nur bei einem  $q > 0$  ein vernünftiger Wert für  $\varepsilon$  angegeben werden kann, und daß für  $q = 0$  die optischen Konstanten durch die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  vollkommen bestimmt sind. Die Formeln (l) und (m) geben gegenüber den Beziehungen (i) und (k) nicht prinzipiell Neues. Sie scheinen aber die Verhältnisse von vornherein übersichtlicher darzustellen.

Tabelle 8 und 9.

Zusammenstellung von  $q$ -Werten.  $q$  ist die Maßzahl für den Grad der Anomalie der dünnsten Schichten.

Tabelle 8.

	$q$		$q$		$q$
Al 20	-0,143	Al 1	-0,058	Ag 2	+0,06
Al 15	-0,013	Al 13	+0,068	Ag 3	+0,022
Al 10	+0,002	Al 14	-0,031	Ag 4	+0,011
Al 9	+0,025	Al 3	+0,01	Ag 12	+0,034
Al 16	+0,025	Ag 1	-0,007	Ag 13	+0,046

Tabelle 9.

	$q$			$q$	
	20 $\mu$	90 $\mu$		20 $\mu$	90 $\mu$
Ag 6	+0,069	+0,048	Ag 9	+0,123	+0,044
Ag 7	+0,013	+0,078	Ag 20	+0,059	+0,022
Ag 10	+0,083	+0,084	Ag 15	+0,034	+0,02
Ag 8	+0,111	+0,039			

In der Tabelle 8 sind die  $q$ -Werte wiedergegeben für diejenigen Ag- und Al-Schichten, bei denen die theoretischen Formeln (d) und (e) bestätigt werden und in Tabelle 9 die der anomalen Ag-Schichten, welche ja die zur Diskussion stehende „Anomalie der dünnsten Schichten“ am deutlichsten zeigen. Aus dem Zahlenmaterial ist zu ersehen, daß bei der ersteren Gruppe die  $q$ -Werte als Meßfehler der optischen Messung angesehen werden müssen. Besonders deutlich wird dies bei den Al-Schichten. Hier treten ebensoviel positive wie negative  $q$ -Werte auf. In der zweiten Gruppe dagegen finden

sich einmal nur  $q$ -Werte  $> 0$  und außerdem reichen die Meßfehler nicht mehr zur Erklärung der hier gefundenen Beträge aus. Bei diesen Schichten muß daher tatsächlich mit einem  $\varepsilon > 1$  gerechnet werden.

Die bei den „dünnsten Schichten“ gefundene Veränderlichkeit von  $R$  und  $D$  mit der Wellenlänge wird also durch Variation der zwei Parameter wiedergegeben. Da beide Parameter ursprünglich als Konstante in die Maxwell'schen Gleichungen hereingenommen worden sind, ist dieses

Ergebnis zunächst keine genügend befriedigende Erklärung. Um so mehr, als zu nächst auch vom molekulartheoretischen Standpunkt ein Erweis über die Ursache der Veränderlichkeit der beiden Größen, wie sie hier gefunden wurde, fehlt.

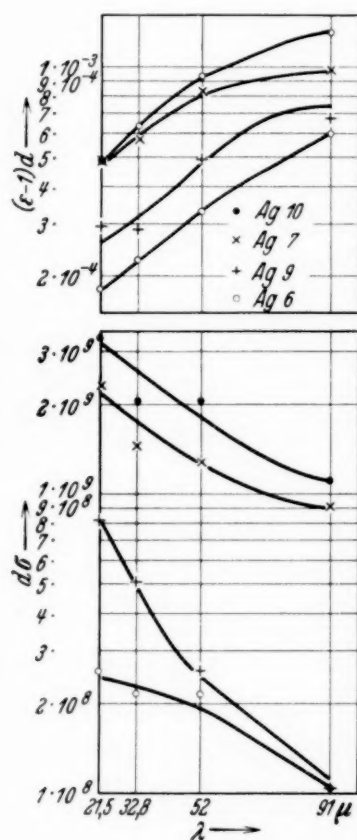


Fig. 6.

Veränderlichkeit von  $d\sigma$  und  $d(\varepsilon-1)$  mit der Wellenlänge bei Ag-Schichten, welche die „Anomalie der dünnsten Schichten“ zeigen.  $d$  Dicke der Schicht,  $\sigma$  spezifische elektrische Leitfähigkeit,  $\varepsilon$  Dielektrizitätskonstante.

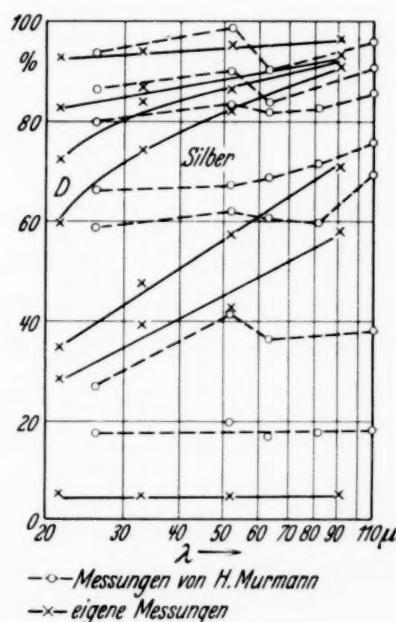


Fig. 7.

Vergleich der gefundenen Durchlässigkeitskurven bei Silberschichten verschiedener Dicke mit gleichen Messungen von H. Murmann.

Nimmt man das Resultat zunächst als formal gegeben hin, so würde man für die Dielektrizitätskonstante von Silber in solchen dünnen Schichten, wie sie hier untersucht sind, bei  $\lambda = 20 \mu$  größenordnungsmäßig  $\varepsilon = 300$  und bei  $\lambda = 90 \mu$   $\varepsilon = 1000$  erhalten.

Die Messungen, die H. Murmann an solchen „dünnsten Schichten“ ausgeführt hat, zeigen den Effekt in der Durchlässigkeit nur andeutungsweise. Seine elektrischen  $d\sigma$ -Messungen weisen dabei gegenüber den op-

tischen Untersuchungen auf die von mir festgestellten Abweichungen schon deutlicher hin. Auch er findet bei einigen Schichten  $d\sigma_{el.} < d\sigma_D$ . Dies ist bei 20% seiner untersuchten Schichten, und zwar regelmäßig bei den dünnsten eindeutig festzustellen<sup>1)</sup>. Infolge des bei H. Murmann nur schwachen Unterschiedes zwischen  $d\sigma_{el.}$  und  $d\sigma_D$  ist es sicher, daß seine Schichten gegenüber den von mir hergestellten nur in geringem Maße anomale Leitfähigkeit gezeigt haben. Bei der offensichtlich ursächlichen Verknüpfung der beiden Anomalien ist daher ein verändertes optisches Verhalten höchstens angedeutet zu erwarten. Vergleicht man die von H. Murmann angegebenen Durchlässigkeitsmessungen mit den von mir beobachteten durch Einzeichnung in dasselbe Diagramm, so scheinen diese Andeutungen für gleiches Verhalten vorhanden zu sein (siehe Fig. 7).

Die Frage, warum bei Murmann nur geringe anomale Leitfähigkeit aufgetreten ist, kann möglicherweise damit in Zusammenhang gebracht werden, daß er seine Schichten allgemein näher am Verdampfungsöfchen aufgehängt hatte als ich, nämlich 4 bis 8 cm gegenüber 10 bis 16 cm. Damit ist eine stärkere Aufheizung der Schichten durch Strahlung zu erwarten. Da es bekannt ist, z. B. aus der Arbeit von I. Kramer<sup>2)</sup>, daß Erwärmung der Schichten mit anomaler Phase diese in den normalen Zustand überführt, ist die Möglichkeit der stärkeren Überführung bei H. Murmann gegeben.

Das von der Theorie abweichende Verhalten von Wismut und Antimon muß, wie schon erwähnt ist, physikalisch in anderer Weise gedeutet werden als die Abweichungen der „dünnsten Schichten“. Ich habe gerade hier meine Messungen immer wieder ganz besonders eingehend kontrolliert, da ja die Anomalie der „schlechten Leiter“, die gerade bei den dicksten Schichten am eindrucksvollsten war, auf eine spezifische Eigenschaft des Metalles an sich hindeutete. Äußerlich hatten die Folien dasselbe Aussehen wie diejenigen, die von H. Murmann untersucht wurden. Dies hat Herr Murmann bei mir selbst festgestellt. Um der Sache näher zu kommen, habe ich zwei massive Wismutspiegel gegossen und diese möglichst gut poliert. Das Reflexionsvermögen dieser Spiegel wurde gemessen und ergab den Verlauf der Reflexionskurve der durch Verdampfung hergestellten Schichten im wesentlichen bestätigt (siehe Fig. 3). Die gefundene Wellenlängenabhängigkeit kann nicht durch mangelhafte Politur verursacht sein, denn die Spiegel zeigten auch im Sichtbaren noch rein geometrische Reflexion. Über diese Bestätigung hinaus hat außerdem H. Rubens<sup>3)</sup> schon Ano-

<sup>1)</sup> Siehe H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 751, 1929, Fig. 6 bis 8 (Tabellen). — <sup>2)</sup> I. Kramer, Ann. d. Phys. **19**, 37, 1934. — <sup>3)</sup> H. Rubens, Berl. Ber. 1903, S. 37, Nr. 19.



malien bei Wismut aus den Ergebnissen seiner Messungen vermutet. Der Grad der optischen Anomalien im langwelligen Ultrarot wird parallel mit der geringer werdenden Leitfähigkeit von Antimon nach Wismut stärker. Um festzustellen, ob sich dieses Verhalten auch bei Tellur, das ja eine noch schlechtere Leitfähigkeit besitzt, weiter fortsetzt, habe ich Tellurschichten hergestellt und untersucht. Es hat sich gezeigt, daß Tellur tatsächlich noch größere Anomalien in diesem Spektralgebiet aufweist.

Stellt man auch hier die Meßergebnisse durch die erweiterten Formeln (g) und (h) dar und bestimmt  $d\sigma$  und  $d(\epsilon - 1)$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge, so zeigt sich für beide Größen ein allgemeiner Anstieg mit wachsender Wellenlänge sowohl bei Antimon als auch bei Wismut.  $\epsilon$  ergibt sich bei einer stärkeren Wellenlängenabhängigkeit etwa von derselben Größenordnung wie bei Silber.

Eine Erklärung der Anomalie ist dadurch nicht gegeben. Die Ursache für die Tatsache, daß H. Murmann bei seinen Schichten den eben besprochenen Effekt im Verlauf der Durchlässigkeit nicht oder höchstens nur sehr andeutungsweise findet, ist zunächst nicht anzugeben.

*10. Reflexionsmessungen an massiven Aluminium- und Zinnspiegeln.* Zum Schluß sei über Untersuchungen berichtet, die die Frage behandelten, inwieweit auf Glas aufgedampfte undurchsichtige Zinn- und Aluminiumspiegel sich im ultraroten Spektralgebiet als Reflektorspiegel in Spektralapparaten verwenden lassen. Die Beantwortung dieser Frage ist insofern von Interesse, als einmal die bisher wohl am meisten verwendeten Silberspiegel mit der Zeit infolge chemischer Umsetzung der Silberschicht unangenehme Reflexionsverluste aufweisen und andererseits der dafür angegebene Ersatz, der diese Unannehmlichkeiten nicht zeigt, entweder für den Laboratoriumsbedarf nicht bequem und billig genug zu beschaffen ist (Hochheim-Verspiegelung, Stahlspiegel) oder, wie zaponierte Silberspiegel mindestens in gewissen Spektralgebieten nur ein sehr geringes Reflexionsvermögen aufweist. Die Zinn- und Aluminiumspiegel wurden nach zwei Richtungen hin geprüft: 1. in bezug auf ihr Reflexionsvermögen zwischen 2 und 90  $\mu$  und 2. in bezug auf ihre Haltbarkeit in der Laboratoriumsluft.

Im Gebiet zwischen 2 und 20  $\mu$  wurden die Reflexionsmessungen mit einem Spektrometer mit Sylviprisma durchgeführt. Darüber hinaus wurden Reststrahlen verwendet. Das Resultat dieser letzteren Messungen entspricht ganz dem Verhalten dieser Spiegel, welches im Gebiet zwischen 2 und 20  $\mu$  gefunden wurde. Es ergibt sich bei Zinn ein gleichmäßiger Anstieg des Reflexionsvermögens von 95 bis 99 %, bei Aluminium ein solcher

von 97 bis 99%, immer im Gebiet von  $\lambda = 2$  bis 91  $\mu$ . Gleichzeitig wurde noch zum Vergleich das Reflexionsvermögen eines zaponierten Silberspiegels gemessen. Es ergaben sich unterhalb 12  $\mu$  kräftige Einsenkungen im Verlauf von  $R$ , die immer herab bis zu 50% gingen. Als Normalspiegel wurde ein frisch versilberter Spiegel benutzt. Die Messungen erweisen die ausgezeichnete Verwendbarkeit der Aluminium- und Zinnspiegel.

Ihre Haltbarkeit wurde im hiesigen Institut über einen Zeitraum von 1 $\frac{1}{2}$  Jahren geprüft. In keinem Fall ließ sich ein merkliches Absinken des Reflexionsvermögens feststellen, selbst bei solchen Meßanordnungen, in denen mehrere Spiegel hintereinander im Strahlengang waren<sup>1)</sup>.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. M. Czerny ausgeführt, dem ich für sein großes Interesse und seinen stets in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellten Ratschlag herzlich dankbar bin.

Die bei der Durchführung der Arbeit notwendigen Apparate stellten Herr Geheimrat Prof. Dr. W. Nernst und Herr Prof. Dr. A. Wehnelt aus den Institutsmitteln freundlichst zur Verfügung, wofür ich ihnen Dank schulde.

---

<sup>1)</sup> G. Hettner, ZS. f. Phys. **89**, 236, 1934.

## Beiträge zum Kristallphotoeffekt.

Von G. Mönch und R. Stühler in Erlangen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1934.)

Es werden Messungen an durchsichtigen, selbsthergestellten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben bei Zimmertemperatur und verschiedener Vorbehandlung, zu der auch absichtliche Verunreinigung gehört, ausgeführt. Diese Stücke zeigen keinen Kristallphotoeffekt. An einem Cupritstück aus Cornwall wird die Diffusionsgleichung  $P = k T / \varepsilon \ln \sigma_b / \sigma_u$  ( $\sigma_b$ : Leitfähigkeit bei der Belichtung,  $\sigma_u$ : im unbelichteten Zustand) bestätigt. Wird die Gültigkeit dieser Beziehung auch für die künstlichen Proben angenommen, so berechnet sich bei Zimmertemperatur eine Kristallphotospannung, die unterhalb der Beobachtungsgrenze liegt. Bei tiefer Temperatur müßte sie dagegen feststellbar sein. Selbst bei  $200^\circ$  abs. Temperatur konnte jedoch trotz  $\sigma_b / \sigma_u = 4$  keine Kristallphotospannung beobachtet werden. Der zeitliche Abfall des Kristallphotoeffektes am Cuprit ist die Folge der Erwärmung des Kristalls bei der Belichtung. Es wird aber außerdem ein Abfall der Photospannung festgestellt, der nicht durch die Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffektes bedingt ist.

### 1. Kristallphotoeffekt und Verunreinigungen.

*Messungen an reinem  $\text{Cu}_2\text{O}$  bei Zimmertemperatur.* Die natürlich vorkommenden Kristalle, an denen ein Kristallphotoeffekt beobachtet werden kann, sind stark verunreinigt. So enthalten z. B. die Cupritkristalle Malachit  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ , Eisen und Schwefel und sind (beispielsweise die Proben aus Chessy) gegenüber den künstlichen glasklaren Kupferoxydultücken fast undurchsichtig.

Zur Untersuchung von reineren Kristallen als sie in der Natur vorkommen, standen uns künstliche, grobkristalline Stücke zur Verfügung<sup>1)</sup>. Besonders ein Stück, das Fig. 1 zeigt, enthielt Kristalle, die groß genug waren, um Platinelektroden an die einzelnen Kristalle anlegen und so den Effekt an Einkristallen untersuchen zu können. Die durchschnittlichen Ausmaße der Einkristalle in den vielkristallinen Proben zeigt Fig. 2. Hier war entsprechend der geringeren Kristallgröße die Schichtdicke gegenüber dem ersten Stück (Fig. 1) kleiner.

Wie schon in einer vorläufigen Mitteilung bekanntgegeben<sup>2)</sup>, konnte an diesem Material durch statische Spannungsmessung kein Kristallphotoeffekt festgestellt werden (mit einer Empfindlichkeit von etwa 2000 Skalenteilen pro Volt gemessen). Es wurde nur eine Spannung mit entgegen-

<sup>1)</sup> Herstellung wie W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 188, 1930. — <sup>2)</sup> G. Mönch, Naturwissensch. **21**, 751, 1933.

gesetztem Vorzeichen beobachtet, die aber gegenüber der beim natürlichen Kristall gemessenen Größe zu vernachlässigen war. Sie wurde als Thermospannung gedeutet, die infolge geringer Erwärmung der belichteten Elektrode auftrat.

*Messungen an  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stücken nach verschiedenen Vorbehandlungen bei Zimmertemperatur.* Das Ergebnis legt die Vermutung nahe, daß der



a



b

**Fig. 1.**  
Hergestelltes  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stück mit großen Einkristallen, a) von oben, b) von der Seite (Oberfläche mit verdünnter Salpetersäure geätzt). Vergrößerung 6 fach.

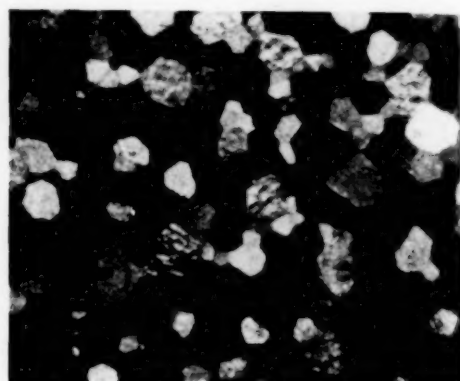


Fig. 2.

Geätzte Oberfläche eines hergestellten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stückes. Vergrößerung 11 fach.

Kristallphotoeffekt an Verunreinigungen oder an die durch sie bedingte Änderung der Gitterstruktur bzw. Zahl der Störstellen geknüpft ist. Einmal war es vorstellbar, daß die Verunreinigungen hier Elektronenquellen bilden, wie etwa die Zusätze bei den Kristallphosphoren, andererseits konnten aber auch innere Sperrschichten den Effekt an den natürlichen Kristallen bedingen.

Im Anschluß an diese Vorstellung wurden folgende Versuche unternommen:

1. Splitter eines Kristalls von Chessy, die den Kristallphotoeffekt zeigten, wurden im Kohleofen zu Kupfer reduziert und im Platinofen zurück in  $\text{Cu}_2\text{O}$  verwandelt. Die gleiche Umwandlung erfuhren auch Splitter von Cornwall-Kristallen. Das Verfahren lieferte mit  $\text{CuO}$  überzogene  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stücke; die Oxydschicht wurde vor der Messung durch Schmirgeln entfernt.

An diesen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben konnte der Kristallphotoeffekt nicht mehr beobachtet werden.

2. Elektrolytisch reines Kupfer wurde mit Spuren von Malachit, Eisen oder Schwefel verschmolzen und dann in  $\text{Cu}_2\text{O}$  umgewandelt. Die so erhaltenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stücke zeigten keinen Photoeffekt.



Die Versuche 1. und 2. deuten darauf hin, daß beim natürlichen Kristall entweder eine besondere Struktur anzunehmen ist, die durch die hier angegebene Herstellung nicht erreicht werden kann, die aber den Kristallphotoeffekt (z. B. durch innere Sperrschichten oder Zahl der Störstellen) bedingt. Es können aber auch Verunreinigungen in den natürlichen Kristallen vorliegen, die bei der Temperatur des schmelzenden Kupfers flüchtig oder in ihrer Form nicht mehr stabil sind.

Durch künstlich hergestellte innere Sperrschichten einen Effekt zu erzwingen, versuchte folgende Anordnung:

3. Durchsichtige polykristalline  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stücke wurden auf der einen Seite gleichartig, auf der anderen ungleichartig behandelt; die ungleichen Oberflächen aufeinander gelegt, die gleichartigen zwischen Metallelektroden gebracht.

Wenn die verschiedenen Arten der Oberflächen durch die Buchstaben *A*, *B* und *C* in folgender Weise bezeichnet werden:

*A*: natürliche Oberfläche der Grenze Mutterkupfer— $\text{Cu}_2\text{O}$ ,

*B*: geschmirgelt,

*C*: mit verdünnter Salpetersäure geätzt,

so untersuchten wir Zusammenstellungen wie:

$\text{Cu}/(A) \text{ Cu}_2\text{O} (A)/(B) \text{ Cu}_2\text{O} (A)/\text{Cu}$

$\text{Cu}/(A) \text{ Cu}_2\text{O} (A)/(C) \text{ Cu}_2\text{O} (A)/\text{Cu}$

$\text{Cu}/(A) \text{ Cu}_2\text{O} (B)/(C) \text{ Cu}_2\text{O} (A)/\text{Cu}$ .

Alle diese Ketten zeigten bei einer Belichtung durch eine der ringförmigen Cu-Elektroden keinen Kristallphotoeffekt.

## II. Kristallphotoeffekt und Diffusionspotential.

*Bestätigung der Diffusionsgleichung.* Die Bestimmung der Kristallphotospannung aus der Beziehung

$$P = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{n_b}{n_u} = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \frac{\sigma_b}{\sigma_u} \quad (1)$$

ist auf Grund neuerer Versuche wahrscheinlich geworden.

A. Joffé und A. Joffé sprachen sich zuerst<sup>1)</sup> gegen die Gültigkeit der Beziehung (1) aus und belegten ihren Standpunkt teils durch Überlegungen, teils durch Experimente. Sie fanden die Leitfähigkeitsänderung bei Zimmertemperatur  $\Delta\sigma = \sigma_b - \sigma_u$  viel zu klein (0,05 %), um die Kristallphoto-

<sup>1)</sup> A. Joffé u. A. Joffé, ZS. f. Phys. **82**, 754, 1933.

spannung von  $2 \cdot 10^{-2}$  Volt hierdurch erklären zu können<sup>1)</sup>. In einer späteren Veröffentlichung brachten die gleichen Autoren jedoch den experimentellen Beleg für die Formel (1)<sup>2)</sup>. Das aus der Leitfähigkeitsänderung berechnete Photopotential stimmt für verschiedene Intensitäten der Einstrahlung bei Berücksichtigung der Fehlerquellen weitgehend mit dem direkt gemessenen überein.

Auch wir sprachen uns in einer früheren Veröffentlichung<sup>3)</sup> über die Gültigkeit der Beziehung (1) skeptisch aus. Um eine leicht beobachtbare Kristallphotospannung von 0,15 Volt nach Formel (1) zu erklären, mußte ein Verhältnis der Leitfähigkeit an der belichteten ( $\sigma_b$ ) zu der an der unbelichteten ( $\sigma_u$ ) Stelle von etwa  $3 \cdot 10^2$  angenommen werden. Nun war uns aber aus den Erfahrungen des Instituts<sup>4)</sup> bekannt, daß der innere Photoeffekt bei Zimmertemperatur wegen seiner Kleinheit nicht leicht messend verfolgt werden kann. An eine Änderung der Leitfähigkeit um mehr als das Hundertfache der Dunkelleitfähigkeit war nicht im entferntesten zu denken. Eine Nachprüfung, wie der uns zur Verfügung stehende große Chessy-Kristall seine Leitfähigkeit bei Belichtung änderte, schien uns wegen der Undurchsichtigkeit des Exemplars nicht vielversprechend.

Inzwischen gelang es uns, eine Gruppe von Cupritkristallen aus einem größeren Gesteinsfund von Cornwall zu befreien, die etwa eine 10 mm<sup>2</sup> große plane Oberfläche aufwiesen, auf der Unterseite aber noch mit dem Gestein verwachsen blieben. Eine Störung konnte hierdurch nicht entstehen, da das Gestein gut isolierte. Die Kristalle waren rubinrot durchsichtig. Auf diese Kristallfläche wurden zwei Silberelektroden aufgedampft, die zwischen sich eine plane Cu<sub>2</sub>O-Fläche von etwa 5 mm Breite freiließen (Fig. 3).

Die optische Anordnung war so getroffen, daß durch Blenden abgeschirmt das Licht entweder nur in der Nähe der Elektrode  $E_1$  oder bei  $E_2$  auffiel, schließlich konnte auch der ganze Zwischenraum von  $E_1$  bis  $E_2$  belichtet werden<sup>5)</sup>. Im Dunkeln wurde die Leitfähigkeit zu  $\sigma_u$ , im belichteten Zustand (das ganze Gebiet zwischen  $E_1$  und  $E_2$ ) zu  $\sigma_b$  bestimmt

<sup>1)</sup> Man braucht hier nicht unbedingt zu der Teichmannschen Erklärung zu greifen (H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 266, 1934). Im Falle einer nicht guten Durchsichtigkeit des Kristalls wird das  $\sigma_b$  an einem ungleich belichteten Volumen, also zu klein gemessen, während die Spannung  $P$  durch die an der Elektrode gelegene, stark belichtete Schicht bestimmt ist. — <sup>2)</sup> A. Joffé u. A. Joffé, Nature **132**, 168, 1933. — <sup>3)</sup> G. Mönch u. R. Stühler, ZS. f. Phys. **85**, 131, 1933. — <sup>4)</sup> E. Engelhard, Ann. d. Phys. **17**, 501, 1933. — <sup>5)</sup> Bei dieser Gelegenheit konnte bei Belichtung durch ein Selenfilter, also  $\lambda > 640 \text{ m}\mu$ , der photonegative Effekt, eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Belichtung beobachtet werden.

und nach (1) das Potential  $P$  berechnet.  $P$  mußte bei Gültigkeit der Beziehung (1) dann zu beobachten sein, wenn der Kristall mit der Intensität, bei der  $\sigma_b$  bestimmt war, nur unmittelbar in der Nähe einer der zwei Elektroden belichtet wurde. Die elektrometrisch ausgeführte Bestimmung des Potentialunterschiedes zwischen  $E_1$  und  $E_2$  bei Belichtung nur eines engen Bezirkes an einer der zwei Elektroden ergab die Spannung  $V$ . Die weitgehende Übereinstimmung von  $P$  und  $V$  gibt Tabelle 1 wieder<sup>1)</sup>. Diese Messungen bestätigen ebenso wie die Ergebnisse von A. Joffé und A. Joffé (a. a. O.) die Beziehung (1)<sup>2)</sup>.

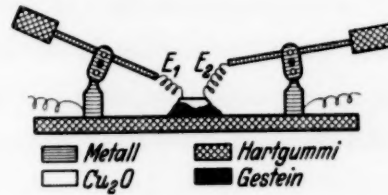


Fig. 3.  
Benutzte Anordnung zur Untersuchung des Kristallphotoeffektes an kleinen Kristallen.

Tabelle 1.

$\sigma_u$ vor der Belichtung	$\sigma_b$	$\bar{\sigma}_u$ nach der Belichtung	$P \cdot 10^2$ Volt mit $\sigma_u$ errechnet	$P \cdot 10^2$ Volt mit $\bar{\sigma}_u$ errechnet	$V \cdot 10^2$ Volt elektrom. gemessen	Absolute Tem- peratur	Probe
21	56	26,5	2,45	1,8	2,1	293°	Cornwall- Kristall
22	54	27	2,40	1,77	1,9		
20	39,5	24	1,66	1,26	1,4		
32	54	36	1,0	0,8	(— 0,3)	220°	Künstliches Cu <sub>2</sub> O (1. Probe)
18	40	25	1,5	0,9	(— 0,2)		
1,5	6	1,7	2,4	2,1	(— 0,2)	200°	Künstliches Cu <sub>2</sub> O (2. Probe)
4	14	5	2,1	1,7	(— 0,3)		

$\sigma_u$ : Leitfähigkeit des unbelichteten Stückes vor,  $\bar{\sigma}_u$  nach der Belichtung.

$\sigma_b$ : Leitfähigkeit des belichteten Stückes, in willkürlichen Einheiten.

$P$ : Nach (1) berechnete Spannung.

$V$ : Gemessene Kristallphotospannung.

**Folgerungen.** Wird die Gültigkeit von (1) für die in Fig. 1 und 2 abgebildeten künstlichen Kristalle angenommen (also  $V = P$ ), so läßt sich, da  $V$  für diese Stücke unfeststellbar klein ist, das Verhältnis von  $\sigma_b$  zu  $\sigma_u$ , der Leitfähigkeit des belichteten zu der des unbelichteten Kristalls als sehr klein vermuten. Tatsächlich betrug die gemessene Leitfähigkeitsänderung  $\sigma_b - \sigma_u = \Delta\sigma$  nur etwa 3%. Hiernach ist bei Anwendung von (1) die Spannung  $P$  nur etwa als  $1 \cdot 10^{-3}$  Volt zu erwarten. Diese Größe mußte

<sup>1)</sup> Das Potential  $V$  nahm je nach der Größe des belichteten Bezirkes verschiedene Werte an. Unter der Annahme, daß die kleineren dadurch entstanden, daß Streulicht durch Vielfachbrechung und -reflektion an die dunkel zu haltende Elektrode kam, wurde von allen Werten der größte ausgesucht und in die Tabelle eingesetzt. — <sup>2)</sup> Auch am Proustit konnte sie von uns bestätigt werden.

aber durch den bei der Erwärmung der belichteten Stelle auftretenden Temperatureffekt zugedeckt werden.

Die verschiedene Größe der Leitfähigkeitsänderungen der natürlichen und der künstlichen Kristalle nach der Belichtung erklären sich aus den verschiedenen Dunkelleitfähigkeiten  $\sigma_n$  der natürlichen,  $\sigma_k$  der künstlich hergestellten Materialproben. Das Verhältnis  $\sigma_n/\sigma_k$ , das hier gleich dem Verhältnis  $n_n/n_k$  der Elektronenzahlen in  $1\text{ cm}^3$  angenommen werden soll, ist etwa  $1/30$ . Ist nun die Zahl, der durch das Licht abgelösten Elektronen für beide Fälle, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen annähernd gleich groß, z. B.  $\Delta n$ , so wird diese Zunahme der Elektronen eine erhebliche Steigerung der Leitfähigkeit für die schlecht leitenden Stücke, dagegen kaum eine Änderung der gut leitenden bewirken. Für die künstlichen Proben war wegen  $\sigma_u - \sigma_b = 3\%$

$$\frac{n_k + \Delta n}{n_k} = 1,03, \quad \text{außerdem} \quad \frac{\sigma_k}{\sigma_n} = \frac{n_k}{n_n} = 30,$$

also  $\Delta n = 0,9 n_n$  oder schließlich das Leitfähigkeitsverhältnis für die natürlichen Proben:

$$\frac{n_n + \Delta n}{n_n} = 1,9.$$

Tabelle 1 zeigt in Übereinstimmung mit dieser rohen Überschlagsrechnung, daß bei Belichtung des natürlichen Kristalls (mit derselben Intensität, die bei den künstlichen eine Leitfähigkeitsänderung von 3% hervorruft) etwa eine Verdoppelung der Leitfähigkeit eintritt.

Nach dem bisher Gesagten sieht es so aus, als ob alle vorstehenden Ergebnisse durch die Beziehung (1) dargestellt werden können. Es ist nur zu berücksichtigen, daß die natürlichen Kristalle eine viel schlechtere Leitfähigkeit als die künstlichen, also in der üblichen Darstellung der Elektronenkonzentration  $n = n_\infty e^{-\frac{eV}{kT}}$  ganz verschiedene  $n_\infty$  oder  $V$  besitzen.

Eine Probe auf diese einfache Lösung wäre der Versuch, den Kristallphotoeffekt an künstlichen, schlecht leitenden Stücken oder an den künstlichen (bei Zimmertemperatur zu gut leitenden Stücken) bei tiefen Temperaturen zu messen. Wird die Temperatur so tief gewählt, daß sich die Leitfähigkeit bis etwa zu der des natürlichen Stückes erniedrigt, so müßte hier, ein gleiches  $\Delta n$  vorausgesetzt, der Kristallphotoeffekt zu beobachten sein. Der letztgenannte Versuch wurde folgendermaßen ausgeführt:



*Messung bei tiefen Temperaturen.* Zum Versuch wurden verschiedene künstliche  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben benutzt. Erstens das in Fig. 1 abgebildete Stück, zweitens größere Platten mit kleineren Kristallen. Im ersten Fall waren zwei Kupferelektroden an zwei gegenüberliegenden schmalen Seiten, im anderen auf der großen Fläche zwei kleine Kupferfelder aufgedampft. Die Abkühlung erfolgte in einem Benzin-, später in einem Pentanbad oder in trockener Luft bis  $200^\circ$  abs. Hier betrug  $\sigma_b/\sigma_u$  etwa 3. Nach (1) hätte  $P$  ungefähr  $1,5 \cdot 10^{-2}$  sein sollen, das wären an einem Elektrometer von  $0,5 \cdot 10^{-3}$  Volt/Skt. etwa 30 Skt. gewesen. Statt dessen wurde eine Spannung mit entgegengesetztem Vorzeichen beobachtet (siehe Tabelle 1), die als Thermospannung gedeutet auf einer Erwärmung der Elektrode und der benachbarten Flüssigkeit um etwa 1 bis  $2^\circ$  schließen ließ, wie sie wohl zwanglos anzunehmen ist. Daß diese Messung sich etwa durch die sich oft bei tiefen Temperaturen einstellenden Übergangswiderstände für sehr kleine Spannungen erklären lassen, die einen Nachweis kleiner Spannungsdifferenzen verhindert hätten, ist nicht vorstellbar. Die Größe der Kristallphoto-spannung sollte durch Kompensation des Ausschlages am Elektrometer gemessen werden. Die dem zu erwartenden Effekt in der Größe gleiche Kompensationsspannung konnte jederzeit beobachtet werden.

Es scheint demnach an den sauberen künstlichen Einkristallen kein Kristallphotoeffekt beobachtbar zu sein<sup>1)</sup> und die Gültigkeit der Gleichung (1) sich nur auf natürliche Kristalle zu beschränken. Ob aber die sie stützenden, hier angeführten (Tabelle 1) Messungen, wie auch die von A. Joffé und A. Joffé<sup>2)</sup> nicht nur Zufallsbeobachtungen sind, sondern wirklich Fälle, für die etwa in der später angeführten Frenkelschen Beziehung  $u_- \gg u_+$  ist, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

### III. Zeitliche Abhängigkeit des Kristallphotoeffektes.

*Zeitlicher Abfall und Temperatur.* Aus dem zeitlichen Abfall des Kristallphotoeffektes hatte Deaglio<sup>3)</sup> auf das elektrolytische Verhalten des belichteten Kupferoxyduls geschlossen. Mönch und Stühler<sup>4)</sup> haben gezeigt, daß dieser Abfall auch bei statischer Spannungsmessung auftritt und bei

<sup>1)</sup> Nur bei der Temperatur der flüssigen Luft, bei der durch dauernde schwache Belichtung des ganzen Stückes eine merkliche Leitfähigkeit hergestellt wurde, bewirkte die zusätzliche Belichtung einer Elektrode einen größeren Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen. Hierüber wäre vielleicht später ausführlich zu berichten. — <sup>2)</sup> A. Joffé u. A. Joffé, *Nature* **132**, 168, 1933. — <sup>3)</sup> R. Deaglio, *C. R.* **196**, 1303, 1933; *Atti di Torino* **68**, 1, 1933; Auszug: *ZS. f. Phys.* **83**, 179, 1933. — <sup>4)</sup> G. Mönch u. R. Stühler, *ZS. f. Phys.* **85**, 131, 1933.

einer Elektrodenform, die bei elektrolytischer Abscheidung die Intensität des einfallenden Lichtes nicht schwächen kann. Teichmann<sup>1)</sup> hat hierauf dieses Abklingen durch die Erwärmung des Kristalls infolge der Belichtung, also durch die Temperaturabhängigkeit des Effektes gedeutet. Hierzu sind einige Versuche anzugeben<sup>2)</sup>.

Die zur Untersuchung des Kristallphotoeffektes benutzte Lichtquelle wurde ohne Wasserfilter auf ein  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulverpräparat (Zaponlack als

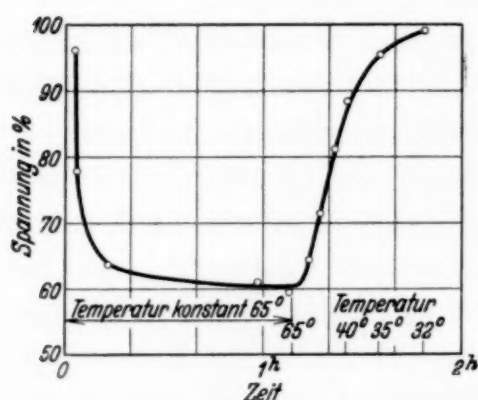


Fig. 4.

Zeitliche Abnahme des Kristallphotoeffektes an einem Fundstück aus Chessy nach dem Beginn der Belichtung bei etwa 65° und seine Änderung bei Senkung der Temperatur. Photospannung in % der Höchstspannung.

Bindemittel) mit eingeschlossenem dünn Drahtigen Thermoelement in der gleichen Art wie auf dem Kristall abgebildet. Das Thermoelement zeigte nach der Bestrahlung eine Temperaturerhöhung bis zu 27°C. Wird ein Kristall gleichfalls um 27° erwärmt, so nimmt, wie aus den Kurven Barths und Dembers<sup>3)</sup> zu ersehen ist, der Kristallphotoeffekt erheblich ab.

Um die Größe des Abfalls und die dazugehörige Temperaturdifferenz festzustellen, wurde ein Kristall aus Chessy (ohne Metallelektroden) auf

etwa 60° erwärmt. Nach der Belichtung, auch wieder ohne Wasserfilter, fiel der Effekt, wie Fig. 4 zeigt. Die Abnahme der Spannung konnte durch Erniedrigung der Temperatur wieder ausgeglichen werden (Fig. 4). Die Temperatur im Ofen mußte um etwa 30° gesenkt werden, bis der Kristallphotoeffekt wieder in seiner ursprünglichen Größe hergestellt war. Die Temperaturänderung des Kristalls selbst war hierbei sicher kleiner, da die Temperatur mit dem Thermoelement nicht am Kristall, sondern in der Luft nahe dem Kristall gemessen wurde. Die Meßstelle lag immerhin näher an der heißen Ofenwand als der Kristall. Außerdem muß mit der Wärmeableitung der den Kristall haltenden Metallelektroden gerechnet werden, die sicher eine Temperaturerniedrigung des Kristalls gegenüber seiner Umgebung hervorriefen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 264, 1934. — <sup>2)</sup> Sie wurden bereits vor dem Erscheinen der letztgenannten Teichmannschen Arbeit im Oktober 1933 abgeschlossen. — <sup>3)</sup> G. Barth u. H. Dember, Phys. ZS. **34**, 284, 1933.

<sup>4)</sup> Die genaue Temperaturmessung bietet wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des  $\text{Cu}_2\text{O}$ , wegen der guten thermischen Leitfähigkeit der Drähte des Thermoelements und des meist nur ungenügend herzustellenden Kontaktes

Nach der bereits beschriebenen, rohen Vergleichsmessung mit dem vom  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Pulver umgebenen Thermoelement war eine Erhöhung der Kristalltemperatur nach der Bestrahlung von etwa  $25^\circ$  zu erwarten. Die Messung am Kristall im Ofen läßt die Abnahme des Kristallphotoeffektes als Erwärmung infolge der Belichtung um sicher weniger als  $30^\circ$  deuten. Bei der Messung Teichmanns<sup>1)</sup> betrug die Temperaturerhöhung etwa  $20^\circ$ .

Eine Temperaturerhöhung durch Lichtabsorption kann also den von Deaglio beobachteten Abfall der Kristallphotospannung durchaus bewirkt haben. Wie liegen aber die Verhältnisse bei den Kristallen aus Tsumeb und Cornwall, wo weder Dember<sup>2)</sup> noch wir<sup>3)</sup> einen Temperaturabfall feststellten? Ein entsprechender Versuch an einem Cornwallekristall zeigt

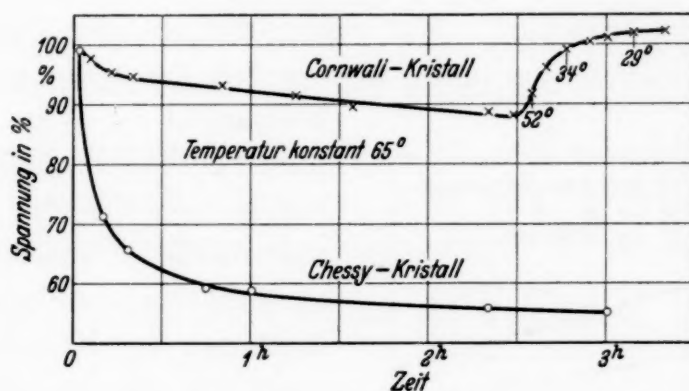


Fig. 5.

Zeitliche Abnahme des Kristallphotoeffektes an einem Fundstück aus Cornwall nach dem Beginn der Belichtung bei etwa  $65^\circ$  und seine Änderung bei Senkung der Temperatur. Photospannung in % der Höchstspannung.

tatsächlich gegenüber den Chessycupriten eine geringe Temperaturabhängigkeit (Fig. 5). Werden bei Belichtung des Kristalls wie üblich noch Filter in den Lichtweg gebracht, dann kann keine wesentliche Temperaturabhängigkeit mehr wahrgenommen werden.

Für die Erklärung dieser Erscheinung lassen sich unter Annahme der Gültigkeit von (1) verschiedene Größen verantwortlich machen. Dazu schreiben wir (1) in der Form  $\Theta = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \left( 1 + \frac{\Delta n}{n_u} \right)$ , nach Einführung von

$$n_u = n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}} \text{ wird } \Theta = \frac{kT}{\varepsilon} \ln \left( 1 + \frac{\Delta n}{n_\infty} e^{\frac{\varepsilon V}{kT}} \right).$$

zwischen Thermoelement und  $\text{Cu}_2\text{O}$  besondere Schwierigkeiten. Die einwandfreieste Bestimmung der Temperatur wäre aus der Lage der Absorptionskante (G. Mönch, ZS. f. Phys. **78**, 728, 1932). Mit einer Aufnahme kann das Temperaturgefälle in einem  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Stück festgestellt werden.

<sup>1)</sup> H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 271, 1934. — <sup>2)</sup> H. Dember, Phys. ZS. **32**, 857, 1931. — <sup>3)</sup> G. Mönch u. R. Stühler, ZS. f. Phys. **85**, 131, 1933.







Zur Deutung dieses Verhaltens kann die Grenze Metall—Halbleiter verantwortlich gemacht werden, die nach der Erfahrung Teichmanns<sup>1)</sup> auch mit zu berücksichtigen ist. Sicher finden sich derartige Beeinflussungen nur an Stücken, die keine aufgedampfte Metallelektroden aufweisen. Da dies bei den hier zuletzt angeführten Beobachtungen über die Temperaturabhängigkeit der Fall war, so ist es durchaus möglich, daß der hier beobachtete zeitliche Abfall (Fig. 6) einer Änderung in der Übergangsschicht Metall—Halbleiter zuzuschreiben ist.

Mit den vorstehenden Angaben schließen wir vorläufig eine Reihe von Versuchen ab, trotzdem sich gerade durch die Arbeit neue Fragen gebildet haben, wie Vermutungen noch Stützen durch weitere Versuche bedürfen. Über die vorstehenden Ergebnisse muß auch noch im Hinblick auf die vorliegenden theoretischen Beziehungen näher eingegangen werden. Der anschließenden Veröffentlichung bleibt dies vorbehalten.

Zum Schluß möchten wir nicht versäumen, Herrn Prof. B. Gudden für die Arbeitsmöglichkeiten, wie Herrn Prof. P. Pringsheim für die Überlassung seines eigenen Quadrantelektrometers zu danken.

*Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.*

---

<sup>1)</sup> H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 271, 1934, Fig. 6.

## Zur Theorie des Kristallphotoeffektes.

Von G. Mönch in Erlangen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Juli 1934.)

Besprochen wird, welche Aussagen sich der klassischen Elektronentheorie und der auf Grund der Fermischen Statistik über den Kristallphotoeffekt entnehmen lassen. Der Zusammenstellung der Beziehungen für die Photospannung folgt der Vergleich mit den Ergebnissen früherer, teils fremder, teils eigener Beobachtungen. Die Frenkelsche Formel

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} T \ln \frac{n_b}{n_u}$$

scheint bis jetzt unter den zwanglosesten Annahmen die Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffektes, wie auch die Beobachtungen an künstlichen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben, an denen keine Kristallphotospannung festzustellen war, zu erklären.

Die in dem vorhergehenden Aufsatz zusammen mit R. Stühler angeführten Ergebnisse waren nicht alle mit der Beziehung

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon} T \ln \frac{n_b}{n_u} \quad (1)$$

( $n_b$ : Elektronenkonzentration im belichteten,  $n_u$  im unbelichteten Stück) im Einklang. Zu prüfen ist nun, ob eine der bisher aufgestellten Theorien alle Beobachtungen darzustellen vermag.

### *I. Die verschiedenen Beziehungen für die Kristallphotospannung.*

Unter den Voraussetzungen, mit denen Drude<sup>1)</sup> seine Elektronentheorie aufstellte, war auch die Annahme enthalten, daß für den Fall des Temperaturgleichgewichts die mittlere kinetische Energie jedes der frei fliegenden Elektronen dieselbe und proportional der absoluten Temperatur ist:

$$\frac{1}{2} m_i u_i^2 = \alpha T. \quad (2)$$

Bei der Anwendung der klassischen Betrachtungsweise auf den Kristallphotoeffekt ist es nun von entscheidender Bedeutung, ob an der belichteten Stelle a) nur die Zahl der Elektronen gewachsen ist oder b) außer der Zunahme der Elektronen noch die mittlere kinetische Energie des Elektrons größer geworden ist. Außer diesen Annahmen kann noch das Fehlen (Fall A) oder das Vorhandensein (Fall B) einer Sperrschicht zwischen dem Halbleiter und dem Metall vorausgesetzt werden.

---

<sup>1)</sup> P. Drude, Ann. d. Phys. 1, 566, 1900.

A. a) Wird nur eine Vermehrung der Elektronen angenommen und die kinetische Energie des einzelnen Elektrons allein durch die Temperatur bestimmt, dann haben wir bei der Belichtung des Kristalls den gleichen Zustand, wie wenn das belichtete Stück durch einen anderen Halbleiter höherer Elektronenkonzentration ersetzt würde. Es entsteht eine Kette von Leitern erster Klasse, an deren Enden keine Spannung zu erwarten ist. Diese Anschauung vertritt Deaglio<sup>1)</sup> und fordert deswegen elektrolytisches Verhalten des belichteten Kupferoxyduls. Daß tatsächlich unter den hier gemachten Annahmen, die sich aus der Drudeschen Theorie ergebende Beziehung für die Spannung den Wert Null ergibt, folgt aus der Formel (67) bei Drude<sup>2)</sup>, die ursprünglich nur für die Thermospannung aufgestellt wurde.

Dieselbe Aussage ergibt sich aus der Sommerfeldschen Rechnung für die Thermospannung. Nehmen wir eine Leiterkette Metall/ $\text{Cu}_2\text{O}$ /Metall, dann ist die Spannung an den Enden des Elementes gegeben durch die Beziehung<sup>3)</sup> (3) + (4) für die Stellen  $R$  und  $S$

$$\left[ \frac{W_{iH}}{\varepsilon} \right]_R^S = \frac{k}{\varepsilon} \left[ T \ln n - \frac{3}{2} T \ln T + T \ln \left( \frac{h^3}{G} (2\pi m k)^{-3/2} \right) \right]_R^S, \quad (3)$$

$$\Theta = -\frac{1}{2} \frac{k}{\varepsilon} (T'' - T') - \frac{k}{\varepsilon} [T \ln n]_R^S + \frac{k}{\varepsilon} \int_R^S \ln n \frac{\partial T}{\partial x} dx \quad (4)$$

( $T'$ : Temperatur bei  $R$ ,  $T''$ : bei  $S$ ).

Diese Summe (3) + (4) wird Null für  $T' = T'' = T$ , trotzdem  $n_R$  (die Elektronenkonzentration im Halbleiter an der Stelle  $R$ ) ungleich  $n_S$  (die Elektronenkonzentration im Halbleiter an der Stelle  $S$ ) ist, denn (3) und (4) liefern den gleichen Wert, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Die Kristallphotospannung läßt sich also unter diesen Annahmen nicht erklären.

b) Ein anderes Ergebnis folgt aus der Annahme verschiedener mittlerer kinetischer Energien der Einzelelektronen an einer belichteten und einer unbelichteten Stelle. In diesem Falle diffundieren die Elektronen nach den unbelichteten Stellen, bis dort die abstoßenden Kräfte derart zugenommen haben (offene Leiterkette vorausgesetzt), daß keine weitere Diffusion mehr erfolgen kann. Will man unter dieser Bedingung die Kristallphotospannung klassisch berechnen, dann muß der Ansatz (2) umgeändert und die kinetische

<sup>1)</sup> R. Deaglio, Atti di Torino **68**, 1, 1933; C. R. **196**, 1303, 1933; ZS. f. Phys. **83**, 179, 1933. — <sup>2)</sup> P. Drude, a. a. O., S. 595. — <sup>3)</sup> G. Mönch, ZS. f. Phys. **83**, 249, 1933.

Energie nicht allein als Funktion der Temperatur, sondern noch wie (5) als die der absorbierten Lichtenergie  $I$  angesetzt werden:

$$\frac{1}{2} m_i u_i^2 = \alpha T f(I). \quad (5)$$

Ist von vornherein stets  $T = \text{const}$ , so bleibt  $f(I)$  als einzige Variable in der Gleichung für die Energie übrig und übernimmt somit die Rolle, die früher  $T$  hatte. Statt der Veränderlichen  $T$  ist in allen Formeln die neue Variable  $f(I)$ , für die Konstante  $\alpha$  die neue Konstante  $\alpha T$  zu setzen.

Belichten und Erwärmen einer Stelle hätte demnach den gleichen Erfolg: die Zahl der Elektronen wird vermehrt und ihre mittlere kinetische Einzelenergie vergrößert. Es braucht jedoch nicht bei gleicher Zahlvermehrung der Elektronen die mittlere Energie der Einzelelektronen um denselben Betrag zugenommen zu haben. In dem unter a) behandelten Fall wurde bei der Belichtung der Energiezuwachs als Null angenommen. Der andere Grenzfall wäre, wenn auf beiden Wegen — Belichtung und Erwärmung —, auf denen eine gleich große Vermehrung der Elektronen hervorgerufen werden kann, auch die mittlere Energie um den gleichen Betrag zunähme. Unter dieser Annahme gibt es also eine Temperaturerhöhung, die genau dasselbe bewirkt, wie die Belichtung. Wir können geradezu den belichteten Zustand durch eine Temperaturerhöhung entstanden denken und  $f(I)$  durch eine Funktion der Temperatur ersetzen. Ist  $T + \Delta T$  die Temperatur, die an ein- und demselben Halbleiterstück die gleiche Elektronenkonzentration hervorbringt, wie die Belichtung mit der absorbierten Energie  $I$ , dann kann wegen (5) statt  $f(I)$  die Summe  $(1 + \Delta T/T)$  gesetzt werden. Der Wert  $\Delta T$  ist hierdurch definiert und bei Kenntnis des Verhältnisses  $n_b/n_u$  berechenbar. Wird  $n_b/n_u = \sigma_b/\sigma_u$  dem Verhältnis der zugehörigen Leitfähigkeiten gesetzt, außerdem die Größe  $V$  in der einfachen Darstellung der von der Temperatur  $T$  abhängenden Elektronenkonzentration

$$n = n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$$

als bekannt angesehen, dann ist  $\Delta T$  bestimmt durch:

$$\frac{n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{k(T + \Delta T)}}}{n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}} = \frac{\sigma_b}{\sigma_u}, \quad (6)$$

oder

$$\Delta T = \frac{T \ln \frac{\sigma_b}{\sigma_u}}{\frac{\varepsilon V}{kT} - \ln \frac{\sigma_b}{\sigma_u}}. \quad (7)$$



Diese Einführung der Temperatur  $\Delta T$  gestattet die Benutzung der Beziehungen für die Thermospannung. Die unbelichtete Stelle des Kristalls entspricht der kalten Lötstelle des Thermoelements, für die  $T = T'$  ist. Der belichtete Teil bildet die heiße Lötstelle, an der  $T = T''$  wird und  $T'' = T' + \Delta T$  ist.

Die Beziehung für die Thermospannung des Elements

$$\begin{matrix} T' & T'' \\ \text{Metall/Cu}_2\text{O/Metall}^1) \\ R & S \end{matrix}$$

ist Gleichung (5)<sup>2)</sup>. Sie lautet nach Vernachlässigung des ersten Gliedes<sup>3)</sup>

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon} \int_{T'}^{T''} \ln \varphi \, dT, \quad (8)$$

worin  $\varphi$  die temperaturabhängige Größe in der Darstellungsform der Elektronenkonzentration  $n = n' \varphi(T)$  ist, deren Logarithmus proportional

$1/T$  angenommen werden soll. Wird  $n = n_{\infty} e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$  geschrieben, so ist  $n' = n_{\infty}$  und  $\varphi(T) = e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$  oder Gleichung (8) wird:

$$|\Theta| = \int_{T'=T}^{T''=T+\Delta T} \frac{V}{T} \, dT = V \ln \frac{T + \Delta T}{T}. \quad (9)$$

Setzt man, um diese Beziehung zu prüfen, die in Tabelle 1 der vorhergehenden Arbeit aufgeführten Meßergebnisse in (9) ein (Annahme  $V = 0,3$  Volt), dann erhält man Werte für  $\Theta$ , die praktisch von gleicher Größe wie die nach (1) (für  $n_b/n_u = \sigma_b/\sigma_u$ ) berechneten (Spalte 4 und 5 in Tabelle 1) sind. Das läßt sich nach einer Umformung von (9) leicht erkennen.

Für kleines  $\Delta T$  ist  $V \ln(1 + \Delta T/T) = V \cdot \Delta T/T$ . Wird hierin  $V$  aus der Gleichung (7) eingesetzt, so ergibt sich:

$$|\Theta| = \frac{k}{\varepsilon} (T + \Delta T) \ln \frac{\sigma_b}{\sigma_u}. \quad (10)$$

Für genügend kleines  $\Delta T$  sind also (10), (9) und (1) identisch.

<sup>1)</sup> Diesen Fall streng klassisch durchzurechnen, wird hier unterlassen, da sonst die klassische Statistik auch auf die Metalle angewandt werden müßte.

— <sup>2)</sup> ZS. f. Phys. **83**, 250, 1933. — <sup>3)</sup> Siehe G. Mönch u. St. Stechhöfer, ebenda **84**, 62, 1933, Anm. 2.

Da (9) das Vorzeichen der Thermospannung falsch wiedergibt<sup>1)</sup>, außerdem Belichtung und Erwärmung experimentell gesichert im Vorzeichen entgegengesetzte Spannungswerte erzeugen, so stimmt das Vorzeichen in (9) mit dem für die Kristallphotospannung gefundenen überein. Die Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffekts wird wie durch (1) richtig dargestellt.

B. Unter Annahme einer Sperrschicht zwischen Halbleiter und Metall, wie sie für die Teichmannsche Theorie notwendig ist, wird für den Fall a), wo die Belichtung eine Zahlvermehrung der Elektronen bewirken sollte,  $\Theta$  klassisch gerechnet ebenso groß wie nach (4), nämlich gleich der Formel (1). Während für b), also bei Elektronenvermehrung und Energievergrößerung des Einzelelektrons sich auch klassisch wie nach (4) wiederum Gleichung (9) ergibt.

C. Bei Berücksichtigung jener Gitterstellen, von denen Elektronen abgelöst wurden (den sogenannten „Löchern“) und ihrer Teilnahme an der elektrischen Leitung kommt Frenkel<sup>2)</sup> (in einer vorläufigen Mitteilung) zu der Beziehung

$$\Theta = \frac{k}{\varepsilon} \frac{u_- - u_+}{u_- + u_+} T \ln \frac{n_b}{n_u}, \quad (11)$$

worin  $u_-$  die Geschwindigkeit der Elektronen,  $u_+$  die der „Löcher“ ist. Vorausgesetzt wurde die gleiche Größe der Konzentrationen  $n_-$  und  $n_+$ .

## II. Vergleich der Beziehungen mit den experimentellen Ergebnissen.

*Temperaturabhängigkeit des Photoeffekts.* Nach den Messungen von Barth und Dember<sup>3)</sup> nimmt die Kristallphotospannung mit fallender Temperatur für den spektralen Bereich des lichtelektrischen Maximums zu, und sinkt bei ganz tiefer Temperatur wieder. Auch Teichmann<sup>4)</sup> und wir stellten das Abfallen der Kristallphotospannung mit steigender Temperatur fest. Dieses Verhalten wird schon durch die Beziehung (1) beschrieben<sup>5)</sup>. Rechnet man  $\Theta = k/\varepsilon T \ln \sigma_b/\sigma_u$  aus unter Verwendung

<sup>1)</sup> H. Dünwald u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 467, 1932. — <sup>2)</sup> J. Frenkel, Nature **132**, 312, 1933. — <sup>3)</sup> G. Barth u. H. Dember, Phys. ZS. **34**, 284, 1933. — <sup>4)</sup> H. Teichmann, ZS. f. Phys. **87**, 264, 1934. — <sup>5)</sup> Die Behauptung Teichmanns, die rein elektronische Theorie verlange unter den einfachsten Annahmen eine Zunahme der Photospannung mit der Temperatur (ZS. f. Phys. **87**, 271, 1933), geht auf ein Versehen in der Diskussion der Formel (9) [Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 110, 1933] zurück, wie sich aus der Formel (2) (der englischen Arbeit), von der (9) nur eine einfache Umformung ist, zeigen läßt. Wird  $n_P/n_T \gg 1$ , dann geht (2), d. h.  $\Theta = kT/\varepsilon \ln(1 + n_P/n_T)$ ,

der an einem Cornwall-Kristall experimentell gefundenen Abhängigkeit der Größe  $\sigma_b/\sigma_u$  von der Temperatur, so erhält man die Kurve II der Fig. 1.

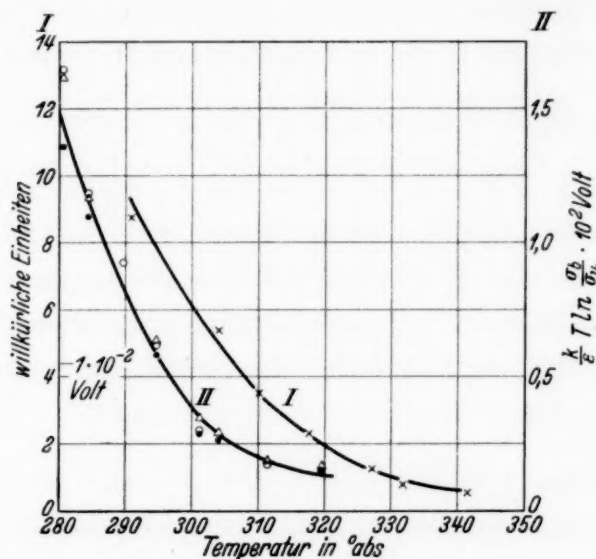


Fig. 1.

I: Von Teichmann angegebene Kurve (x x x).

II:  $k/\epsilon T \ln \sigma_b/\sigma_u$  ( $\sigma_b$ : Leitfähigkeit im belichteten,  $\sigma_u$  im unbelichteten Zustand) in Abhängigkeit von  $T$ .  $\sigma_b/\sigma_u$  wurde für die verschiedenen Temperaturen an einem Cornwall Cuprit bestimmt.

$\Delta \Delta \Delta$ : berechnet unter Verwendung der vor der Belichtung gemessenen  $\sigma_u$ .

$\cdot \cdot \cdot$ : unter Verwendung der nach der Belichtung gemessenen  $\bar{\sigma}_u$ .

$\circ \circ \circ$ : Werte, die nach (9) berechnet wurden.

Zur Gegenüberstellung zeigt die gleiche Figur die aus (7) und (9) mit Hilfe derselben Verhältnisse  $\sigma_b/\sigma_u$  berechnete Spannung  $\Theta$  und die von Teich-

für  $n_T = n_\infty e^{-\frac{\epsilon V}{kT}}$  über in  $\Theta = k/\epsilon [T (\ln n_P - \ln n_\infty) + \epsilon V/k]$ , eine lineare Abhängigkeit von  $T$  der Form  $AT + B$  mit stets positivem  $B$ . Wegen  $n_P < n_\infty$  ist jedoch  $A$  nur negativ; außerdem muß wegen  $n_P > 0$  nach (2)  $\Theta$  immer positiv, also stets  $|AT| < B$  sein. Bei konstantem Wert von  $A$  wächst  $|AT|$ , d. h. der von  $B$  abzuziehende Betrag, mit steigender Temperatur.  $\Theta$  nimmt also ab, je mehr die Temperatur zunimmt. Durch Steigerung der Intensität  $I$  des Lichtes kann ich wegen  $n_P = C^* I^{3/2}$  [Gleichung (5\*)]  $n_P$  sehr groß, d. h.  $|A|$  kleiner machen, ohne dadurch den Gang der Temperaturabhängigkeit beeinflussen zu können.

Auch für  $n_P/n_T \ll 1$  fällt  $\Theta$  mit steigender Temperatur. Die Reihenentwicklung von  $\ln(1 + n_P/n_T)$  nach dem ersten Gliede abgebrochen ergibt  $n_P/n_T$ , dann wird

$$\Theta = \frac{k}{\epsilon} T \frac{n_P}{n_T} = \frac{k}{\epsilon} \frac{n_P}{n_\infty} \left( T e^{\frac{\epsilon V}{kT}} \right),$$

worin der Faktor  $e^{\frac{\epsilon V}{kT}}$  in der Klammer mit steigender Temperatur schneller abnimmt, als der Faktor  $T$  eine Zunahme bewirkt. Für  $n_P = n_T$  läßt sich dieses Verhalten ebenfalls nachweisen.

mann (a. a. O., Fig. 6) angegebene Abhängigkeit (Kurve I) der Kristallphotospannung von der Temperatur. Die Form der nach (1) berechneten Abhängigkeit ist dieselbe, wie die von Teichmann gemessene. Die Beziehung (1) gibt also die Temperaturabhängigkeit richtig wieder.

Wie die Abnahme des Kristallphotoeffekts bei sehr tiefen Temperaturen zu verstehen ist, haben schon Barth und Dember (a. a. O.) ausgeführt.

Die Erklärung der Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffekts ist also nicht allein der Frenkelschen Theorie in der Teichmannschen Auslegung vorbehalten. Trotzdem scheint mir aber das Frenkelsche Ergebnis, wie der folgende Abschnitt zeigen wird, eine besonders bestechende Darstellung zu geben.

*Unterschiedliches Verhalten von natürlichen und künstlichen Kristallen.* Von den in der vorhergehenden Arbeit angegebenen Versuchsergebnissen ist das Fehlen der Kristallphotospannung am künstlichen  $\text{Cu}_2\text{O}$  von besonderem Interesse.

Um dieses Ergebnis zu deuten, können die verschiedenen Theorien herangezogen werden, die hierfür angemessene Erklärungen geben können, ohne daß im Augenblick das Versuchsmaterial für eine bestimmte Theorie sprechen würde.

a) Vom Standpunkt der klassischen Elektronentheorie könnte man sagen, die fehlende Spannung sei das normale zu erwartende Ergebnis. Die an den natürlichen Kristallen gefundene Spannung muß dann Grenzflächeneffekten, sekundären Volumeneffekten oder beiden gleichzeitig, die mit den Ansätzen für die Theorie nicht erfaßt werden können, zugeschrieben werden.

b) Nach der Teichmannschen Theorie kommt man zu einem ähnlichen Ergebnis. Es wird nur der „sekundäre Effekt“ in Form einer Sperrschicht zwischen Metall und Halbleiter festgelegt, der für das Zustandekommen der Kristallphotospannung unbedingt erforderlich ist. Wird sie für die natürlichen Kristalle angenommen, dann tritt hier der Effekt auf; fehlende Spannung bedeutet dann fehlende Sperrschicht.

c) Nach Frenkel gilt die Beziehung (11). Wird für den natürlichen Kristall  $u_+ \neq u_-$  vorausgesetzt, dann gibt (11) einen endlichen Wert. Hingegen wird (11) für  $u_+ = u_-$  gleich Null. Bei den künstlichen Proben erklärt die Annahme von gleicher Geschwindigkeit der „Löcher“ und Elektronen das Fehlen einer Kristallphotospannung.



Mir erscheint die Deutung nach der Frenkelschen Theorie besonders bestechend. Während vom klassischen Standpunkt aus die an den natürlichen Stücken beobachtete Spannung erst durch neue Zusatztheorien erklärt werden kann, erfaßt die Frenkelsche Darstellung das Verhalten der künstlichen und natürlichen Kristalle gleichzeitig. Außerdem ist die Vorstellung einer unterschiedlichen Geschwindigkeit der „Löcher“ für den einen und den anderen Stoff leicht vorstellbar. Werden doch an den verschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Proben sich in der Größe sehr unterscheidende  $n_\infty$ - und  $V$ -Werte gefunden, die auf einen anderen inneren Aufbau hindeuten. Nach dieser Feststellung ist die Annahme der verschiedenen Geschwindigkeiten der „Löcher“ in den künstlichen und natürlichen Kristallen nicht mehr fernliegend. Direkte experimentelle Beweise, etwa unter Verwendung des Hall-Effektes, lassen sich jedoch hierfür bis jetzt nicht angeben.

Zusammenfassend wäre demnach zu vermuten, daß im natürlichen Kristall eine besondere, aber nicht näher angebbare Gitterstruktur (Fremdeinschlüsse, Zahl der Störstellen) vorliegt, die die Wanderungsgeschwindigkeit der „Löcher“ verkleinert und die schließlich eine Verschiedenheit von  $u_+$  und  $u_-$  hervorruft, während im künstlichen reinen  $\text{Cu}_2\text{O}$  die Geschwindigkeiten  $u_+$  und  $u_-$  nicht wesentlich verschieden voneinander sind.

*Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.*

## Über das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie $\lambda = 4555 \text{ \AA}$ und das Kernmoment der Cäsiumatome.

Von **Hans Barth** in München.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juli 1934.)

Es wurde das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten von  $\lambda = 4555 \text{ \AA}$  des Cäsiums photographisch-photometrisch gemessen und der Wert  $1,41 \pm 0,05$  gefunden. Hieraus ergibt sich das Kernmoment des Cs-Atoms zu  $i = \frac{5}{2}$ .

### § 1. Plan der Untersuchung.

Die Messung des Intensitätsverhältnisses der Hyperfeinstrukturkomponenten der Cäsiumlinie  $\lambda = 4555 \text{ \AA}$  wurde auf Anregung von Herrn Dr. W. Schütz ausgeführt, um erstens als Unterlage zu einer genauen Bestimmung der natürlichen Linienbreite aus der Gesamtabsorption<sup>1)</sup> zu dienen, und zweitens, um auf einem bisher noch nicht beschrittenen Wege das Kernmoment der Cäsiumatome zu ermitteln<sup>2)</sup>. Eine der Hauptschwierigkeiten der Untersuchung besteht darin, die Komponenten genügend aufgelöst zu erhalten. Die geplante Ausdehnung der Versuche auf die übrigen Serienglieder und Alkalimetalle mußte daher mit Rücksicht auf die begrenzte Leistungsfähigkeit unserer optischen Hilfsmittel zunächst zurückgestellt werden. Eine weitere Schwierigkeit bietet die Beeinflussung des Intensitätsverhältnisses durch die Selbstabsorption der Linien in der Lichtquelle. Dieser Einfluß kann durch geeignete Versuchsbedingungen weitgehend herabgesetzt werden; der verbleibende Rest muß jedoch seiner Größe nach ermittelt werden. Da die Linien mit dem Grundzustand kombinieren, so läßt sich die Selbstabsorption aus der Dampfdichte und der bekannten Oszillatorenstärke des betreffenden Überganges ermitteln. Die Untersuchung erfordert dann lediglich eine Lichtquelle mit gut definierter Dampfdichte und Dicke der leuchtenden Schicht.

### § 2. Versuchsanordnung.

*1. Beschreibung der Lichtquelle.* Als Lichtquelle diente eine Lampe mit Außenelektroden und Hochfrequenzentladung, wie sie ähnlich von Jackson<sup>3)</sup> zum Nachweis der Cäsiumhyperfeinstruktur benutzt worden ist.

<sup>1)</sup> W. Schütz, ZS. f. Phys. **64**, 682, 1930; ZS. f. Astrophys. **1**, 300, 1930. —

<sup>2)</sup> E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930. — <sup>3)</sup> D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 432, 1928.

Die Form der aus Supremaxglas hergestellten Röhre ist in Fig. 1 wieder-  
gegeben.

Um die 4 cm weiten Rohrteile  $E$  sind Messingbleche als Elektroden  
gelegt. Das engere Verbindungsstück ist bis auf 0,5 cm innere Weite flach-  
gequetscht und dessen Begrenzungsflächen senkrecht zur Beobachtungs-  
richtung sind so eben als möglich gemacht. Für einige Aufnahmen wurde  
auf der der abbildenden Linse gegenüberliegenden Seite des Rohres ein  
Spiegel angebracht, der eine Verdoppelung der leuchtenden Schicht herbei-  
führte. Wenn sich auch in  
unserem Falle der Wirkungs-  
grad dieser Einrich-  
tung nur abschätzen ließ, liefe-  
ren solche Aufnahmen doch  
eine erwünschte Kontrolle  
für die berechnete Selbst-  
absorption.

Das Rohr wurde zu-  
nächst evakuiert und aus-  
geheizt. Dann wurde Cäsium  
durch einen Ansatz mit  
mehreren Einschnürungen  
hindurch in das Rohr destilliert, danach spektroskopisch geprüf-  
tes Helium bei etwa 2 mm Druck eingefüllt und schließlich das Rohr von  
der Apparatur abgeschmolzen.

Zur Einstellung geeigneter Cäsiumdampfdrucke wurde das Entladungs-  
rohr in einen elektrischen Doppelofen eingebaut (Fig. 2).

Der Teil I enthielt das eigentliche Entladungsrohr, von dem ein Ansatz  
in den unteren Teil II des Ofens hineinragte. Die Temperatur betrug  
oben etwa 130° C, unten etwa 75° C. Metallisches Cäsium befand sich  
nur im untersten Teil des Ansatzes. Die Temperatur dieser Stelle wurde  
mit einem Thermometer  $T_2$  bestimmt und aus dieser und der Temperatur  
des Dampftraumes I die Dampfdichte berechnet. Zur Erzeugung der elek-  
trischen Schwingungen diente ein 0,5 kW-Senderohr von Telefunken  
in der bekannten Dreipunktschaltung. Der Generator war auf eine  
Wellenlänge von etwa 300 m abgestimmt und induktiv mit einer Tesla-  
spule gekoppelt, deren Enden zu den Elektroden des Entladungsrohres  
führten.

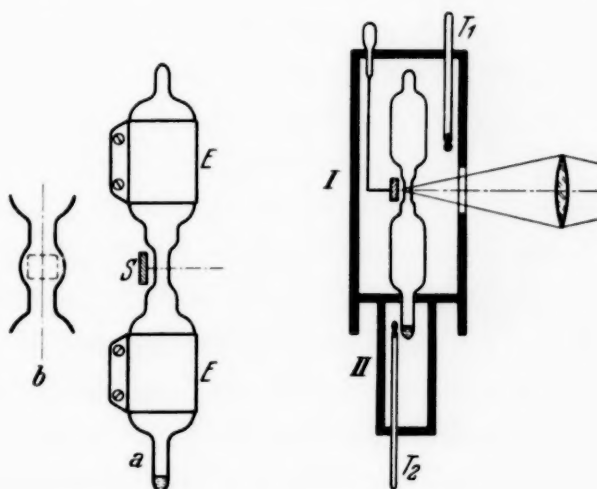


Fig. 1.

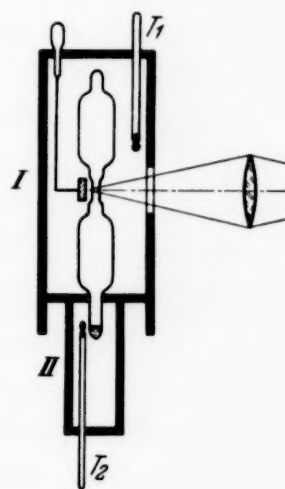


Fig. 2.

2. *Optische Anordnung.* Zur Auflösung der Hyperfeinstrukturen diente ein Hilgersches Stufengitter von 33 Platten, das von P. P. Koch<sup>1)</sup> eingehend untersucht und beschrieben worden ist. Abgesehen von einem schwachen diffusen Hintergrund zwischen den beiden Hauptmaxima in der ersten Doppelordnungsstellung ist es nach Kochs Beobachtungen praktisch frei von Geistern. Einige Versuche an einfachen Spektrallinien führten zu dem gleichen Ergebnis und zeigten, daß das Gitter inzwischen keine Veränderung seiner Güte erfahren hat. Die Vorzerlegung geschieht durch ein Prisma mit konstanter Ablenkung. Zur photographischen Aufnahme konnte in das Fernrohr hinter dem Glasplattensatz ein Kameratubus mit einer Konkavlinse eingeschoben werden, der die Brennweite des Fernrohrobjektivs verlängerte.

Um thermische Störungen während der Expositionszeiten von 30 bis 60 Minuten Dauer zu vermeiden, mußte der Glasplattensatz durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten werden. Zu diesem Zweck umgab ein von Wasser durchflossener doppelwandiger Kasten mit planen Glasfenstern im Strahlengang den Plattensatz. Ein Gefäß mit 300 Liter Wasser diente als Trägheitsthermostat und steckte in einer Kiste mit Holzwolle, die zur Wärmeisolation diente. Zur Vermeidung von Verdunstungskälte wurde auf die Wasseroberfläche eine Ölschicht gegossen. Eine kleine Pumpe schaffte das Wasser von hier in ein höher liegendes kleineres Gefäß, aus dem es direkt in den großen Behälter zurückfließen konnte. Der Kasten mit dem Stufengitter war an diese beiden Gefäße parallel zum direkten Rücklauf angeschlossen. Auf diese Weise konnte vermieden werden, daß sich Stöße von der Pumpe auf die optische Anordnung übertrugen. Mit dieser Einrichtung konnten die Temperaturschwankungen des Thermostatenwassers während der Aufnahmen unter  $2/100$  Grad gehalten werden.

3. *Einfluß der Einstellung des Stufengitters auf die beobachteten Intensitäten.* Die Intensitätsverteilung im Spektrum des Stufengitters entspricht der Kurve Fig. 3, die durch die Gleichung

$$J = J_0 \frac{\sin^2 \varkappa}{\varkappa^2} \quad (1)$$

Bezeichnungen:  $J$  = Intensität des unter dem Winkel  $\varphi$  gebeugten Lichtes.

$J_0$  = maximale Intensität (für  $\varphi = 0$ ).

$\varkappa = \pi \varphi \cdot s / \lambda$ ,

$\varphi$  = Beugungswinkel,

$s$  = Stufenhöhe,

$\lambda$  = Wellenlänge

<sup>1)</sup> P. P. Koch, Ann. d. Phys. **34**, 384, 1911.



dargestellt wird. Zwei von Natur gleichstarke Linien kommen also nur dann mit gleicher Intensität zur Abbildung, wenn sie symmetrisch zum Maximum  $\varphi = 0$  gleich weit entfernt liegen. Wenn diese Bedingung nicht streng erfüllt ist, beeinflußt das Gitter das Intensitätsverhältnis. Fig. 3 zeigt die Größenverhältnisse des Effektes im vorliegenden Fall. Das Dispersionsgebiet des Gitters ist für diese Wellenlänge  $\Delta\lambda = 0,307 \text{ \AA}$ , umfaßt also den Winkelbereich  $0 < \varphi < 4,89 \cdot 10^{-4}$ . Der Abstand der beiden Komponenten beträgt in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen<sup>1)</sup> nach unserer Messung  $0,06 \text{ \AA}$ . Wird die eine Linie genau in der Hauptordnungsstellung  $\varphi = 0$  beobachtet, erscheint die zweite unter dem Winkel  $\varphi = 0,956 \cdot 10^{-4}$ . Ihre Intensität ist dann nach Fig. 3 um 11,5% gegen die der anderen Komponente geschwächt.

Durch einige Aufnahmen der Hyperfeinstruktur bei verschiedenen Stellungen des Stufengitters wurde die Änderung des Intensitätsverhältnisses mit dem Winkel kontrolliert. Die Abweichungen von der exakten Mittelstellung konnten selbstverständlich kleiner gehalten werden als im gezeichneten Fall. Ihr Einfluß auf die Einzelergebnisse kann nur im ungünstigsten Fall bis zu 10% betragen haben.

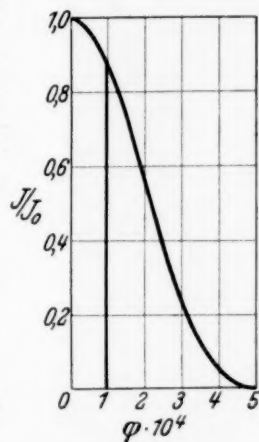


Fig. 3.

### § 3. Auswertung der Aufnahmen.

**1. Photographisch-photometrisches Intensitätsmeßverfahren.** Die ersten Intensitätsmessungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Durch eine teilweise geschwärzte Diapositivplatte, die unmittelbar vor der photographischen Platte angebracht war, wurde die obere Hälfte jeder Aufnahme soweit abgeschwächt, daß die stärkere Linie im oberen Teil des Bildes die gleiche Schwärzung zeigte wie die schwächere Komponente im ungeschwächten, unteren Teil der Aufnahme.

Die relative Durchlässigkeit der betreffenden Stelle der Abschwächerplatte wurde dann mit Photozelle und Monochromator für die Wellenlänge  $4555 \text{ \AA}$  bestimmt und hieraus das Intensitätsverhältnis der Linien ermittelt. Wegen der erheblichen Lichtzerstreuung in der Schicht der Abschwächerplatte haftet jedoch der Methode eine gewisse Unsicherheit an, die Anlaß gab, die Auswertung späterer Aufnahmen mit Hilfe aufgedruckter Intensitätsmarken vorzunehmen. Diese Marken wurden mit einem Platin-Stufen-

<sup>1)</sup> D. A. Jackson, l. c.

abschwächer von Zeiss hergestellt, der mit Hilfe einer Projektionsanordnung nach Dorgelo<sup>1)</sup> auf den Eintrittsspalt der Vorzerlegung des Stufengitters abgebildet war.

Die relative Durchlässigkeit der Abschwächerstufen für  $\lambda = 4555 \text{ \AA}$  wurde zunächst am Austrittsspalt eines Monochromators mit Hilfe einer

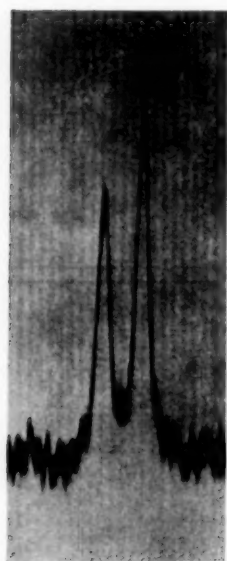


Fig. 4.  
Photometerkurve  
(Originalgröße).

Photozelle bestimmt. Bei dieser Anordnung war der Abschwächer unmittelbar vor der Photozelle angeordnet, so daß das etwa in den Abschwächerstufen zerstreute Licht mit zur Messung gelangte. Zur Kontrolle des Einflusses der Art der optischen Abbildung wurde dann noch der Abschwächer mit der Projektionsanordnung auf den Eintrittsspalt abgebildet und nochmals durchgemessen, wobei gestreutes Licht nun nicht mehr zur Photozelle gelangen konnte. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der beiden Messungen. Für die Auswertung der Aufnahmen sind die Unterschiede in den beiden Reihen unerheblich. Es wurden die Mittelwerte benutzt.

Von den Aufnahmen mit Intensitätsmarken wurden Schwärzungskurven mit einem lichtelektrischen Registrierphotometer nach Koch hergestellt. Der Spalt des Photometers wurde möglichst eng gewählt, er blendete am Ort der Platte einen Bereich von 0,005 mm Breite und 1 mm Höhe aus. Die scheinbare Breite der Linien betrug etwa  $\frac{1}{10}$  mm. Fig. 4 gibt eine Photometerkurve der Hyperfeinstruktur.

Tabelle 1.

Durchlässigkeit der Abschwächerstufen in % für  $\lambda = 4555 \text{ \AA}$ .

Direkt vor der Photozelle	In Projektionsabbildung
61	62
46,5	48,2
32,2	32,6
20,7	20,2

Da die Breite der Linien durch den Apparat gegeben und daher sicher bei beiden Linien die gleiche war, wurden als Maß für die relativen Intensitäten die Maxima gewählt und deren Höhen mit Hilfe der aufgedruckten Marken im Intensitätsmaß ausgewertet. Das Ausplanimetrieren der ganzen Intensitätsflächen erwies sich als unsicher. Einige Kontrollen mit dieser, eigentlich

<sup>1)</sup> H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **13**, 206, 1922; Phys. ZS. **26**, 756, 1925.

korrekteren Art der Intensitätsbestimmung, führten zu keinem Widerspruch mit dem anderen Verfahren, so daß es uns zulässig erschien, dieses beizubehalten.

2. *Berechnung des Einflusses der Selbstabsorption.* Die Berechnung des Einflusses der Selbstabsorption auf das gemessene Intensitätsverhältnis knüpft an die von Reiche<sup>1)</sup> vorgenommene Anwendung des Kirchhoffschen Gesetzes auf Spektrallinien an. Danach ist das Verhältnis des spektralen Emissionsvermögens und des spektralen Absorptionsvermögens einer leuchtenden Schicht im Bereich einer einfachen und schmalen Spektrallinie konstant und unabhängig von der Schichtdicke.

$$\frac{E_{\lambda} d\lambda}{A_{\lambda} d\lambda} = \text{const.}$$

Daraus folgt, daß auch die Gesamtintensität einer von einer endlichen Schicht emittierten Spektrallinie der Gesamtabsorption dieser Schicht für das gleiche Wellenlängenintervall proportional ist. Die Konstante ist durch die Anregungsbedingungen gegeben. Die Gesamtabsorption  $A$  hängt wesentlich davon ab, ob die Dispersion des Absorptionskoeffizienten durch Strahlungs- bzw. Stoßdämpfung allein oder durch Dopplereffekt allein oder durch beide Einflüsse gemeinsam bestimmt ist. Für die beiden ersten Fälle ist die Abhängigkeit der Gesamtabsorption von der Dichte der Dispersionselektronen und der Schichtdicke von Ladenburg und Reiche<sup>2)</sup> für den dritten, praktisch wichtigsten Fall, von Schütz<sup>3)</sup> berechnet und graphisch dargestellt worden.

Eine Übersichtsrechnung ergibt, daß im vorliegenden Fall die in Frage kommende Gesamtabsorption  $A$  im unteren Teil der von Schütz berechneten Kurven liegt. Es gilt demnach die unter Annahme der Dopplerverteilung gültige Näherungsformel<sup>2)</sup>:

$$\begin{aligned} \frac{A}{J_0} = R &= \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N f l \left( 1 - \frac{C}{2\sqrt{2}} + \frac{C^2}{3!\sqrt{3}} - \dots (-1)^n \frac{C^n}{n!\sqrt{n}} \right) \\ &= \frac{2\pi^2 e^2}{mc} N f l \cdot S, \quad (2) \end{aligned}$$

wobei

$$C = \frac{2\pi e^2}{mc b} \sqrt{\pi} \cdot N f l \quad \text{und} \quad b = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M}}.$$

<sup>1)</sup> F. Reiche, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 3–21, 1913. — <sup>2)</sup> R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1913. — <sup>3)</sup> W. Schütz, l. c.

Bezeichnungen:  $N$  = Anzahl der Atome im Kubikzentimeter.

$f$  = Stärke der Ersatzoszillatoren mit der Eigenfrequenz  $\omega_0$ .

$l$  = Schichtlänge.

$$\omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda} = \text{Eigenfrequenz.}$$

$c$  = Lichtgeschwindigkeit.

$b$  = Dopplerbreite der Atome mit der Masse  $M$  bei der Temperatur  $T$ .

Ist das *wahre* Intensitätsverhältnis  $V = \frac{(Nf)_1}{(Nf)_2}$ , so ist nach (2) das *scheinbare* Intensitätsverhältnis

$$V_s = \frac{R_1}{R_2} = \frac{(Nf)_1}{(Nf)_2} \cdot \frac{S_1}{S_2} = V \cdot \frac{S_1}{S_2} \quad (3)$$

und

$$V = V_s \frac{S_2}{S_1} \quad (4)$$

Zur Feststellung der Summen  $S_1$  und  $S_2$  brauchen wir wenigstens ungefähre Werte für die Anzahl der den einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten zugeordneten Dispersionselektronen:  $Nf_1$  und  $Nf_2$ . Die Gesamtzahl für beide Komponenten in Abhängigkeit von der Temperatur ( $T$ ) des Cäsiumkondensates entnehmen wir der Formel (5)

$$\lg \varrho = \lg \frac{4\pi e^2}{m} Nf = -\frac{3649}{T} - \log T + 33,15 \quad (5)$$

und verteilen sie nach Formel (6)

$$Nf_1 = Nf \frac{V_s}{V_s + 1}; \quad Nf_2 = Nf \frac{1}{V_s + 1} \quad (6)$$

auf die beiden Komponenten. Die Verwendung des scheinbaren Intensitätsverhältnisses ist hier erlaubt, weil es sich nur um die Ermittlung einer Korrektionsgröße handelt. Die Formel (5) wurde von Minkowski und Mühlenbruch<sup>1)</sup> aus Beobachtungen der selektiven Magnetorotation im gesättigten Cs-Dampf am Rande der Linie 4555 Å abgeleitet. Die zugrunde gelegten Messungen schließen unmittelbar an das Temperaturintervall unserer Versuche an, so daß kein Bedenken gegen die Anwendung der Formel besteht. Für die nach (5) und (6) berechneten und auf den Einfluß der Überhitzung des Dampfes im oberen Teil des Ofens korrigierten Werte  $Nf_1$  und  $Nf_2$  entnehmen wir die Summen  $S_1$  und  $S_2$  einer Tabelle von Ladenburg und Levy<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> R. Minkowski u. W. Mühlenbruch, ZS. f. Phys. **63**, 198, 1930.

— <sup>2)</sup> R. Ladenburg u. S. Levy, ebenda **65**, 204, 1930.



### 3. Kontrolle der Ergebnisse durch Messungen bei doppelter Schichtdicke.

Eine exakte Berechnung der Vergrößerung der Absorption durch Spiegelung der Schicht, wie sie von Kohn und Jakob<sup>1)</sup> an gefärbten Flammen durchgeführt wurde, stößt in unserem Fall wegen der Unvollkommenheit der die leuchtende Schicht begrenzenden Glasflächen auf Schwierigkeiten. Die auf S. 273 geschilderte Methode gibt jedoch auch hier wenigstens qualitativ eine willkommene Prüfung der Ergebnisse.

Bei vollkommener Spiegelung verhalten sich die Helligkeiten der einfachen Schicht  $E$  und der doppelten Schicht  $E'$  wie die entsprechenden Gesamtabsorptionen, also

$$\frac{E'}{E} = k = \frac{R'}{R} = 2 - A_1,$$

wo  $A_2$  = Linienabsorption. Nach dem Vorangehenden (S. 278) ist dann

$$\frac{R'}{R} = k = 2 \frac{S_1}{S_{0,5}}.$$

Mit Rücksicht auf den Lichtverlust eines unvollkommenen Spiegels mit dem Reflexionsvermögen  $\varrho$  ist nach Jakob

$$E' = E + E \cdot \varrho - E \cdot \varrho \cdot A_1$$

und da  $2 - A_1 = k$

$$E' = (\varrho k + 1 - \varrho) E,$$

also ist

$$\frac{E'}{E} \cdot \frac{1}{\varrho} - \frac{1 - \varrho}{\varrho} = k.$$

Aus (4) berechnet sich  $k$  zu  $S_1/S_{0,5}$ , wenn  $S_1$  und  $S_{0,5}$  die zu  $C$  bzw.  $C/2$  gehörigen Werte sind. Für das Intensitätsverhältnis des Hyperfeinstrukturdoubletts ist dann

$$\frac{E'_1}{E'_2} = \frac{E_1}{E_2} \frac{\varrho (k_1 - 1) + 1}{\varrho (k_2 - 1) + 1}. \quad (7)$$

$E'_1/E'_2$  ist das auf den Aufnahmen mit gespiegelter Schicht gemessene scheinbare Intensitätsverhältnis.  $E \cdot \varrho$  ist der Bruchteil des rückwärts austretenden Lichtes, der infolge der Spiegelung die emittierende Schicht wieder erreicht. Das Reflexionsvermögen des Spiegels selbst ist ungefähr 72%. Rechnet man den Lichtverlust durch Reflexion und Zerstreuung beim zweimaligen Durchsetzen der hinteren Wand der Kapillare zu 12%, so ergibt sich der Reflexionskoeffizient des ganzen Systems zu etwa  $\varrho = 0,6$ .

<sup>1)</sup> H. Jakob, Ann. d. Phys. 86, 449, 1928.

Wenn die Berechnung der Absorption nach Gleichung (2), S. 277 zulässig ist, müssen also die Aufnahmen mit Spiegel, wenn sie nach Gleichung (7) auf die einfache Schichtdicke umgerechnet werden, das gleiche Intensitätsverhältnis liefern, wie es aus den Aufnahmen ohne Spiegel unmittelbar gemessen wird.

#### § 4. Ergebnisse der Messungen.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse von acht Aufnahmen, die in der ersten, orientierenden Art ausgewertet wurden (vgl. S. 275).

Tabelle 2.

Nr.	$T_b$	$T_d$	$V$ doppelte Schicht	$V$ einfache Schicht	$V$ korr.
26	368	426	—	1,35	1,68
28	376	409	—	1,25	1,44
30	376	414	—	1,19	1,37
39	347	398	—	1,54	1,59
41	350	405	—	1,56	1,61
42	351	404	1,32	1,33	1,38
43	355	428	—	1,36	1,43
44	355	426	1,27	1,29	1,35
				Mittel: 1,36	1,48

$T_b$  und  $T_d$  sind die Temperaturen des Bodenkörpers bzw. des Dampf-raumes. Die Aufnahmen Nr. 42 und 44 sind mit Spiegelung gemacht und die beobachteten Werte unter „ $V$  doppelte Schicht“ angegeben. Durch Rechnung nach Gleichung (7) sind die entsprechenden Werte für die einfache Schicht ermittelt und rechts daneben eingetragen. Die übrigen Aufnahmen unter „ $V$  einfache Schicht“ sind ohne Spiegel gemacht. Unter „ $V$  korr.“ sind die in der auf S. 278 angegebenen Weise auf kleine Schichtdicken reduzierten Intensitäten angegeben. Die Mittelwerte decken sich im wesentlichen mit den später gemessenen Werten. Die Aufnahmen sollen jedoch nur als orientierende Messungen gewertet sein, über deren Fehlergrenze bestimmte Angaben schwer möglich sind (vgl. S. 275).

Die Tabelle 3 enthält die Auswertung von acht Aufnahmen mit Intensitätsmarken.

Die Schichtdicke  $l$  war hier 0,5 cm.  $T_b$  und  $T_d$  haben die gleiche Bedeutung wie früher.  $V_s$  ist das aus der Photometerkurve ermittelte Intensitätsverhältnis. Zur Berechnung des wahren Intensitätsverhältnisses genügt die erste Näherung von (2) nur bei den niedrigsten Temperaturen.

Tabelle 3.

Nr.	$T_b$	$T_d$	$V_s$	$\Delta V_s$	$V$	$\Delta V$
8 a	349,5	401	1,35	— 0,01	1,40	— 0,01
8 b	349,5	401	1,37	+ 0,01	1,42	+ 0,01
14 a	350	411	1,51	+ 0,15	1,58	+ 0,17
14 b	355	424	1,42	+ 0,08	1,50	+ 0,09
3 a	351	421	1,42	+ 0,08	1,48	+ 0,07
2 a	352	425	1,23	— 0,13	1,26	— 0,15
2 b	352	425	1,23	— 0,13	1,26	— 0,15
Mittel: <b>1,36</b>					<b>1,41</b>	
11 b	369	437	1,26		1,39	— 0,02

Bei den meisten Aufnahmen mußten höhere Glieder herangezogen werden. Die nach Formel (2) berechneten, wahren Intensitätsverhältnisse sind in der Tabelle unter  $V$  eingetragen. Ihr Mittelwert beträgt 1,41. Die Abweichungen der Einzelaufnahmen liegen mit einer Ausnahme innerhalb einer Fehlergrenze von 11%. Der Einfluß der Selbstabsorption beträgt etwa 5%.

Tabelle 4 enthält die Ergebnisse von vier Aufnahmen mit Spiegelung der Schicht, die ebenfalls mit Intensitätsmarken ausgewertet wurden.

Tabelle 4.

Nr.	$T_b$	$T_d$	$V_d$ doppelte Schicht	$V_e$ einfache Schicht	$V$ korr.
3 b	351	421	1,28	1,30	1,34
4 a	354	417	1,32	1,34	1,40
4 b	354	417	1,33	1,35	1,41
11 a	369	437	1,22	1,25	1,38
Mittel: 1,29				1,33	1,38

Zu jeder Beobachtung ist nach Gleichung (2) und (7) das Intensitätsverhältnis  $V_e$  für die einfache Schicht berechnet. Die letzte Rubrik enthält die mit Berücksichtigung der Absorption berechneten wahren Intensitätsverhältnisse  $V_{\text{korr.}}$ . Die Übereinstimmung von  $V_e$  bzw.  $V_{\text{korr.}}$  mit den entsprechenden Werten der Tabelle 3 ist gut. Die Unterschiede zwischen der doppelten und der einfachen Schicht sind kleiner als die vermutliche Fehlergrenze der Einzelmessungen. Die Korrektur für die Absorption ist also jedenfalls nicht zu klein angenommen worden.

Die meisten Aufnahmen sind in einem Temperaturintervall  $T_b = 350$  bis  $355^{\circ}$  abs. gemacht. Die entsprechenden Werte von  $Nfl$  sind für die einfache Schicht  $2,00 \cdot 10^{10}$  bzw.  $2,76 \cdot 10^{10}$ , und die Absorptionswerte liegen in erster Näherung noch gut im Bereich geringer Abweichungen

vom linearen Grenzesetz für dünne Schichten (vgl. die Kurve von W. Schütz, l. c. S. 686).

Es erschien interessant zu prüfen, ob die Anwendung der Rechnung auch für größere Absorptionsbeträge noch zulässig ist. Als Kontrollaufnahmen an der Grenze des Übergangsgebietes sind die Aufnahmen 11a und 11b bei 369° abs. gemacht (Tabelle 3 bzw. 4).  $Nfl$  ist hier  $6,7 \cdot 10^{10}$  für die einfache bzw.  $13,4 \cdot 10^{10}$  für die doppelte Schicht. Die Übereinstimmung mit den Mittelwerten ist hier besonders gut. Infolge der größeren Helligkeit der Lichtquelle bei diesen Temperaturen sind die Apparatfehler bei diesen Aufnahmen wesentlich kleiner, während der Absorptionseinfluß hier etwa 10% beträgt. Es scheint also auch aus diesen Aufnahmen hervorzugehen, daß die Voraussetzungen für die Rechnung in der Lampe genügend erfüllt waren.

### § 5. Diskussion des Ergebnisses.

Nach Fermi<sup>1)</sup> besteht zwischen der Größe des Kernmoments  $i$  und dem Intensitätsverhältnis  $V$  der Hyperfeinstrukturkomponenten die Beziehung  $V = \frac{i+1}{i}$ . Mit dem beobachteten Wert  $V = 1,41$  ist das Kernmoment  $i = 5/2$  am verträglichsten. Die Abweichung vom theoretischen Wert  $V = 1,40$  wird von der Fehlergrenze eingeschlossen. Für das Verhältnis des Bohrschen Magnetons zum magnetischen Moment des Kerns ergibt sich dann  $\mu_0/\mu = 1170$ .

Der Wert  $i = 5/2$  ist kleiner als die von anderen Autoren aus der Zahl und der Aufspaltung der Hyperfeinstrukturkomponenten ermittelten Werte. Jackson vermutete zunächst einen Wert  $i = 1/2$ <sup>2)</sup> und nimmt auf Grund späterer Versuche<sup>3)</sup>  $i$  zu  $9/2$  oder größer an. Nach Kopfermann<sup>4)</sup> ist  $i = 7/2$  oder  $9/2$ . Diesen Werten würden die Intensitätsverhältnisse  $V = 1,29$  bzw.  $1,22$  entsprechen. So niedere Werte treten in den vorangehenden Tabellen nur in den Einzelergebnissen gelegentlich auf. Sie erscheinen jedoch schon mit den unkorrigierten Mittelwerten nicht mehr verträglich.

Es scheint demnach beim Cäsium eine Diskrepanz zwischen den nach der Intervallregel ermittelten Werten des Kernmoments und den aus den Intensitäten berechneten Werten zu bestehen, die noch der Aufklärung bedarf.

<sup>1)</sup> E. Fermi, ZS. f. Phys. **60**, 320, 1930. — <sup>2)</sup> D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 1928. — <sup>3)</sup> D. A. Jackson, Nature **127**, 924, 1931. — <sup>4)</sup> H. Kopfermann, Naturwissensch. **19**, 675, 1931, Nr. 31.



*Nachschrift bei der Drucklegung.* Inzwischen ist eine Arbeit von Venkatesachar<sup>1)</sup> erschienen, der das Intensitätsverhältnis von  $\lambda = 4555 \text{ \AA}$  gleichfalls aber nach einer anderen Methode gemessen hat. Er fand unsern Wert  $V = 1,4$  bzw.  $i = 5/2$  bestätigt.

Die Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität München 1931/32 ausgeführt. Äußere Gründe haben die Drucklegung bis jetzt verzögert. Herrn Prof. Dr. W. Gerlach danke ich für das große der Arbeit entgegengebrachte Interesse sowie für deren Unterstützung mit den Mitteln des Instituts. Herrn Prof. E. Rüchardt danke ich für wertvolle Diskussionen.

Zu großem Dank bin ich Herrn Prof. Dr. W. Schütz für die Anregung zu diesen Versuchen verpflichtet, sowie für seine stets fördernde und unterstützende Anteilnahme an deren Verlauf. Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft*, deren Herrn Prof. Schütz zur Verfügung gestellte Mittel ich mitbenutzen durfte, sei ebenfalls an dieser Stelle gedankt.

München, den 25. Juli 1934.

---

<sup>1)</sup> B. Venkatesachar u. L. Libaya, S.-A. Current Science 1, 303, 1933, Nr. 10.

## Austauschprobleme und zweite Quantelung.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 3. August 1934.)

Es wird gezeigt, daß die wellenmechanischen Austauschprobleme eine sehr vereinfachte Behandlung gestatten bei Benutzung der Methode der zweiten Quantelung.

§ 1. Bekanntlich kann das Mehrkörperproblem der Quantenmechanik nach zwei äußerlich sehr verschiedenartig erscheinenden, tatsächlich aber mathematisch äquivalenten Methoden behandelt werden. Für den uns hier beschäftigenden Fall eines Mehrkörperproblems mit Teilchen, die dem Pauli-Verbot unterworfen sind, kommt einerseits die von Heisenberg und Dirac angegebene Methode der antisymmetrischen Wellenfunktionen im mehrdimensionalen Koordinatenraume in Betracht, andererseits die Methode der gequantelten Wellen („zweite Quantelung“) in der von Wigner und dem Verfasser angegebenen Gestalt<sup>1)</sup>.

Die „Austauschprobleme“, wie sie insbesondere in der *Chemie* in mannigfachen Formen auftreten, sind bislang nur nach der ersteren Methode behandelt worden, zunächst bekanntlich (Wigner, Neumann und anschließende Untersuchungen) unter Heranziehung des vollständigen Apparates der Darstellungstheorie der Gruppen; später (Dirac, Slater, Born) unter Verwendung von Überlegungen, die zusammenfassend gekennzeichnet werden können als diejenigen Kapitel der Darstellungstheorie, welche nach Ausscheidung aller für den physikalischen Zweck nicht unmittelbar benötigten Abschnitte dieser Theorie übrig bleiben. Obwohl die auf diese Weise erzielte Vereinfachung recht frappant erscheint, so bleibt doch immer noch ein umfangreicher und komplizierter mathematischer Apparat notwendig auch für die vereinfachte Theorie, insbesondere, wenn man wirklich befriedigende mathematische Beweise geben und sich nicht darauf beschränken will, Aussagen anschaulich oder glaubhaft zu machen, deren vollständigen *Beweis* man dann doch der systematischen Darstellungstheorie überläßt.

Es liegt nun nahe, zu fragen, wie sich dieselben Dinge von der Methode der zweiten Quantelung aus gestalten; und es liegt sogar der Verdacht nahe, daß vielleicht eine erhebliche Ersparung an mathematischen Hilfsmitteln erzielt werden könnte, nachdem einmal der mathematisch nichttriviale Übergang von der Koordinatenraummethode zur Methode der gequantelten

<sup>1)</sup> P. Jordan u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **47**, 631, 1928.

Wellen vollzogen ist. Die genauere Untersuchung bestätigt diesen Verdacht. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die bekannte Diracsche Formel<sup>1)</sup>

$$V = V_1 - \frac{1}{2} \sum_{r < s} V_{rs} \{1 + \mathfrak{s}_r \mathfrak{s}_s\}, \quad (1)$$

bzw. eine damit ohne weiteres äquivalente Formel, auf Grund der Methode der zweiten Quantelung durch einige ganz primitive Rechenoperationen hergeleitet werden kann, während sie bei Dirac als Ergebnis immerhin doch noch recht umfangreicher Untersuchungen über Permutationen und ihre Darstellungen erscheint.

§ 2. Wir betrachten ein Mehrelektronenproblem mit einer als variabel und als  $q$ -Zahl aufgefaßten Anzahl  $N$  von Elektronen. Diese Zahl  $N$  soll eine Diagonalmatrix sein, und wir betrachten zunächst den Eigenwert 1 von  $N$ , d. h. den Spezialfall des *Einelektronproblems*.

Die Energie für das Einelektronproblem sei die *Diagonalmatrix*

$$H_{r\varrho\tau}^0 = \delta_{r\tau} \delta_{\varrho\tau} W_r^0. \quad (2)$$

Die Energie soll *unabhängig* sein von der *Spinvariablen* des Elektrons, doch soll *sonst keinerlei Entartung* beim Einelektronproblem bestehen. Jeder Energiewert  $W_r^0$  bedeutet also einen stationären Zustand vom statistischen Gewichte 2; die lateinischen Indizes laufen von 1 bis  $\infty$ ; die griechischen, dem Spin entsprechenden, von 1 bis 2.

Betrachten wir nun das *Zweielektronenproblem*, so soll eine Wechselwirkungsenergie

$$H_{rr'\varrho\varrho't't'\tau\tau'}^1 = H_{rr't't'}^1 \delta_{\varrho\tau} \delta_{\varrho'\tau'} \quad (3)$$

zwischen den Elektronen bestehen, welche wiederum von den Spinrichtungen *unabhängig* ist. Es ist

$$H_{rr't't'}^1 = H_{r'r't't'}^1. \quad (4)$$

Für das *Mehrelektronenproblem* soll nun außer der paarweisen Wechselwirkung je zweier Elektronen *keine* weitere Energie hinzukommen. Also können wir allgemein die Energie für ein Mehrelektronenproblem mit unbestimmtem  $N$  ( $= q$ -Zahl!) aufschreiben als

$$\left. \begin{aligned} H &= H_0 + H_1; \\ H_0 &= \sum_r W_r^0 (N_{r_1} + N_{r_2}); \\ H_1 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{rr't't' \\ \varrho\varrho'}} H_{rr't't'}^1 a_{r\varrho}^\dagger a_{r'\varrho'}^\dagger a_{t'\varrho'} a_{t\varrho}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

<sup>1)</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **123**, 714, 1929, Formel (26), S. 731.

wobei

$$\left. \begin{aligned} N_{rq} &= a_{rq}^\dagger a_{rq}; & \sum_{rq} N_{rq} &= N; \\ a_{rq}^\dagger a_{t\tau} + a_{t\tau} a_{rq}^\dagger &= \delta_{rt} \delta_{q\tau}; \\ a_{rq} a_{t\tau} + a_{t\tau} a_{rq} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

ist. Die Matrix  $N_{rq}$  hat die Eigenwerte 0 und 1.

Zwecks Lösung der somit formulierten Aufgabe ist wegen der Entartung von  $H_0$  zunächst ein *Säkularproblem* zu lösen; nach dessen Erledigung ergibt sich das Weitere durch eine triviale Störungsrechnung. Entartungen kommen in  $H_0$  dadurch zustande, daß jeder Summand

$$W_r^0 (N_{r_1} + N_{r_2}) \quad (7)$$

einen *zweifachen* Eigenwert  $W_r^0$  (neben den zwei *einfachen* Eigenwerten 0 und  $2W_r^0$ ) besitzt. Unsere frühere Voraussetzung, daß  $W_r^0 \neq W_t^0$  für  $r \neq t$  sei, verschärfen wir zu der Annahme, daß *außer* den soeben gekennzeichneten *keine* weiteren Entartungen in  $H_0$  auftreten.

Danach können wir, um den für das Säkularproblem *maßgebenden* „mit  $H_0$  vertauschbaren Anteil  $\bar{H}_1$  von  $H_1$ “ zu bestimmen, folgendermaßen vorgehen. Wir bestimmen zunächst den mit einem einzelnen Summanden (7) vertauschbaren Anteil von  $H_1$ . Er sei  $O_r H_1$  genannt: es wird sich zeigen, daß  $O_r H_1$  durch eine gewisse *lineare Operation* aus  $H_1$  hervorgeht, so daß wir einen entsprechenden *Operator*  $O_r$  definieren können (der aber, wohl-gemerkt, ein auf *Matrizen* wirkender Operator ist!). Wir bilden dann das *Produkt* aller Operatoren (sie sind *vertauschbar*)

$$O = \prod_r O_r \quad (8)$$

und erhalten  $\bar{H}_1$  in der Gestalt

$$\bar{H}_1 = O H_1. \quad (9)$$

Zur Bestimmung von  $O_r$  betrachten wir statt der Größen (7) lieber die ebenso zu gebrauchenden Größen

$$\Omega_r = N_{r_1} + N_{r_2} - 1 \quad (10)$$

mit den Eigenwerten  $-1, 0, 1$  und den zugehörigen orthogonalen Einzelgrößen<sup>1)</sup>

$$\omega_r' = \frac{\Omega_r(\Omega_r - 1)}{2}; \quad \omega_r'' = 1 - \Omega_r^2; \quad \omega_r''' = \frac{\Omega_r(\Omega_r + 1)}{2}. \quad (11)$$

<sup>1)</sup> Es ist  $\Omega_r = (-1) \cdot \omega_r' + 0 \cdot \omega_r'' + 1 \cdot \omega_r''' = -\omega_r' + \omega_r'''$  und

$$\omega_r^{(n)} \omega_r^{(m)} = \delta_{nm} \omega_r^{(n)}.$$



Mit diesen Bezeichnungen gilt für jede Matrix  $F$ :

$$O_r F = \omega'_r F \omega'_r + \omega''_r F \omega''_r + \omega'''_r F \omega'''_r. \quad (12)$$

Da nun der Operator  $O_l$  die Größe  $a_{r\varrho}^\dagger a_{r'\varrho'}^\dagger a_{l'\varrho'} a_{l\varrho}$ , wenn alle vier Zahlen  $r, r', t', t$  ungleich  $l$  sind, ungeändert läßt, so kann wegen  $O_r^2 = O_r$  geschrieben werden:

$$\bar{H}_1 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{rr' tt' \\ \varrho \varrho'}} H_{rr' tt'}^1 O_r O_{r'} O_t O_{t'} (a_{r\varrho}^\dagger a_{r'\varrho'}^\dagger a_{l'\varrho'} a_{l\varrho}). \quad (13)$$

Diejenigen Summanden, bei welchen (mindestens) eine der Zahlen  $r, r', t', t$  von allen drei übrigen verschieden ist, *verschwinden*. Denn es wird nach den Multiplikationsregeln (6), die  $a_{l1} \Omega_t = (N_{t2} - N_{t1}) a_{l1}$  ergeben, und nach (11), (12):

$$\begin{aligned} 4O_t a_{l1} &= \{ \Omega_t (\Omega_t - 1) (N_{t2} - N_{t1}) (N_{t2} - N_{t1} - 1) \\ &\quad + 4(1 - \Omega_t^2) (1 - (N_{t2} - N_{t1})^2) \\ &\quad + \Omega_t (\Omega_t + 1) (N_{t2} - N_{t1}) (N_{t2} - N_{t1} + 1) \} a_{l1} \\ &= 0. \end{aligned}$$

[Man beachte, daß  $\Omega_t (N_{t2} - N_{t1}) = 0$  und  $(1 - \Omega_t^2) (1 - (N_{t2} - N_{t1})^2) = 0$ .]

Es bleiben also in (13) nur noch diejenigen Summanden, die zu den Matrixelementen

$$H_{kkkk}^1 H_{klkl}^1 H_{kl lk}^1 H_{kk ll}^1 \quad (k \neq l)$$

gehören, und diese vereinfachen sich weiter:

$$\left. \begin{aligned} O_k (a_{k\varrho}^\dagger a_{k\varrho'}^\dagger a_{k\varrho} a_{k\varrho'}) &= a_{k\varrho}^\dagger a_{k\varrho'}^\dagger a_{k\varrho} a_{k\varrho'}; \\ O_k O_l (a_{k\varrho}^\dagger a_{l\varrho'}^\dagger a_{l\varrho} a_{k\varrho}) &= a_{k\varrho}^\dagger a_{l\varrho'}^\dagger a_{l\varrho} a_{k\varrho}; \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} O_k O_l (a_{k\varrho}^\dagger a_{l\varrho'}^\dagger a_{k\varrho} a_{l\varrho}) &= a_{k\varrho}^\dagger a_{l\varrho'}^\dagger a_{k\varrho} a_{l\varrho}; \\ O_k O_l (a_{k\varrho}^\dagger a_{k\varrho'}^\dagger a_{l\varrho} a_{l\varrho}) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Der Beweis von (15) ergibt sich so:

$$\begin{aligned} O_k (a_{k\varrho}^\dagger a_{l\varrho'}^\dagger a_{k\varrho} a_{l\varrho}) &= -[O_k (a_{k\varrho}^\dagger a_{k\varrho})] a_{l\varrho'}^\dagger a_{l\varrho}; \\ O_k (a_{k\varrho}^\dagger a_{k\varrho'}^\dagger a_{l\varrho} a_{l\varrho}) &= [O_k (a_{k\varrho}^\dagger a_{k\varrho'})] a_{l\varrho} a_{l\varrho}. \end{aligned}$$

Für  $\varrho = \varrho'$  wird nun trivialerweise

$$\left. \begin{aligned} O_k (a_{k\varrho}^\dagger a_{k\varrho'}) &= a_{k\varrho}^\dagger a_{k\varrho'}, \quad (\varrho = \varrho'); \\ O_k (a_{k\varrho}^\dagger a_{k\varrho'}^\dagger) &= 0; \quad (\varrho = \varrho'). \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Für  $q \neq q'$  ist  $a_{kq}^\dagger a_{kq'}$  vertauschbar mit  $\Omega_k$ , nämlich

$$\Omega_k a_{kq}^\dagger a_{kq'} = a_{kq}^\dagger a_{kq'} \Omega_k = 0;$$

ferner

$$\Omega_k a_{kq}^\dagger a_{kq'}^\dagger = -a_{kq}^\dagger a_{kq'}^\dagger \Omega_k = a_{kq}^\dagger a_{kq'}^\dagger,$$

also gilt (16) auch für  $q \neq q'$  und damit ist (15) bewiesen.

Unser Ergebnis ist mithin:

$$\left. \begin{aligned} \bar{H}_1 &= \frac{1}{2} \sum_{\substack{kl \\ q \neq q'}} H_{klkl}^1 a_{kq}^\dagger a_{lq'}^\dagger a_{lq'} a_{kq} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{k \neq l \\ q \neq q'}} H_{kl lk}^1 a_{kq}^\dagger a_{lq'}^\dagger a_{kq'} a_{lq} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Das ist gleichbedeutend mit dem Diracschen Ergebnis (1). Und zwar entspricht der in der ersten Zeile von (17) stehende Anteil von  $\bar{H}_1$  dem Gliede  $V_1$  der Diracschen Formel, und der in der zweiten Zeile von (17) stehende Anteil dem Gliede

$$-\frac{1}{2} \sum_{r < s} V_{rs} \{1 + \xi_r \xi_s\},$$

wobei die Matrixelemente  $H_{kl lk}^1$  die Austauschenergien  $V_{rs}$  bedeuten.